

POSITIVE RESIST COMPOSITION

Publication number: JP2003122007 (A)

Publication date: 2003-04-25

Inventor(s): SATO KENICHIRO

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** **G03F7/039; C08F20/18; C08F20/28; C08F20/34; H01L21/027; G03F7/039; C08F20/00; H01L21/02;** (IPC1-7): G03F7/039; C08F20/18; C08F20/28; C08F20/34; H01L21/027

- **European:**

Application number: JP20010311568 20011009

Priority number(s): JP20010311568 20011009

Abstract of JP 2003122007 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition in which falling of patterns, a tailing and a scumming are decreased and to provide a positive resist composition in which development defects are decreased. **SOLUTION:** The positive resist composition contains (A) a resin which contains a repeating unit having an acid decomposable group having an alicyclic structure, a repeating unit having an alicyclic lactone structure and a repeating unit having a hydroxyl group or a cyano group and which increases the solubility rate with an alkali developing liquid by the effect of an acid and (B) a compound which generates an acid by irradiation of active rays or radiation.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-122007
(P2003-122007A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 J 1 0 0
20/28		20/28	
20/34		20/34	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 56 頁)			

(21)出願番号 特願2001-311568(P2001-311568)

(22)出願日 平成13年10月9日(2001.10.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

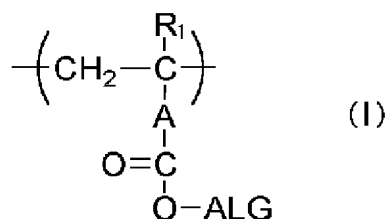
【課題】 パターン倒れ、すそびき、スカムが軽減されたポジ型レジスト組成物を提供することである。更には、加えて現像欠陥が軽減されたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 脂環構造を有する酸分解性基を有する繰り返し単位、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位及び水酸基またはシアノ基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

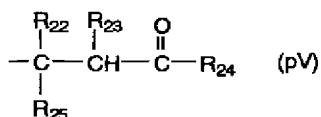
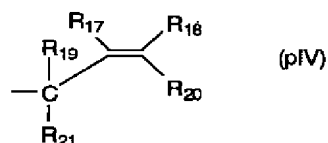
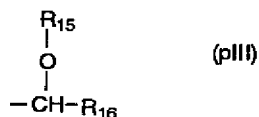
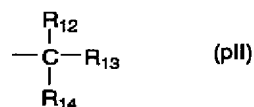
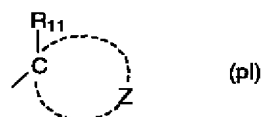
【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位、一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式 (I) において、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、A は単結合又は連結基を表し、ALG は下記一般式 (p I) ～一般式 (p V) のいずれかを表す。

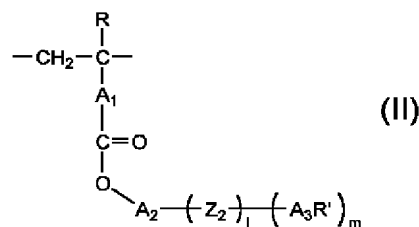
【化2】



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は *sec*-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{16}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも 1 つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐

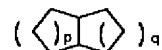
のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{21}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【化3】



一般式 (I I) において R は水素原子又はメチル基を表す。 A_1 は単結合又は二価の連結基を表す。 A_2 は単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基、もしくはこれらの組み合わせからなる基を表す。 Z_2 は置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 20 の単環状シクロアルカン、下記一般式のノルボルナン、トリシクロデカン、又はテトラシクロドデカンを表す。

【化4】



p 及び q は、各々独立に 0 ～ 5 の整数を表す。1 は 0 又は 1 を表す。 A_3 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせからなる基を表す。 R' は水酸基又はシアン基を表す。m は 1 ～ 3 の整数を表す。但し、 $1 = 0$ のとき、 A_2 及び A_3 の少なくとも一方はアルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせである。

【請求項2】 樹脂 (A) が $1 = 0$ である一般式 (I I) で表される繰り返し単位を 1 ～ 20 モル% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 樹脂 (A) が $1 = 1$ である一般式 (I I) で表される繰り返し単位を 10 ～ 30 モル% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 樹脂 (A) として、 $1 = 0$ である一般式 (I I) で表される繰り返し単位及び $1 = 1$ である一般式 (I I) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用ポジ型フォトリソレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用ポ

ジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジストは、半導体ウエハー、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5～2μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、必要により露光後バークを施してから現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】従来、解像力を高め、パターン形状の良い画像再現を得るには、高いコントラスト(γ値)を有するレジストの使用が有利とされ、このような目的に合うレジスト組成物の技術開発が行われてきた。かかる技術を開示する刊行物は極めて多数に上る。特にポジ型フォトレジストの主要部分である樹脂に関しては、そのモノマー組成、分子量分布、合成の方法等に関して多くの特許出願がなされており、一定の成果を取ってきた。また、もう一つの主要成分である感光物についても、高コントラスト化に有効とされる多くの構造の化合物が開示されてきている。これらの技術を利用してポジ型フォトレジストを設計すれば、光の波長と同程度の寸法のパターンを解像できる超高解像力レジストを開発することも可能となってきた。

【0004】しかし、集積回路はその集積度をますます高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては0.5μmあるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきている。

【0005】特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基と含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【0006】また、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0007】特許第3042618号には、ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。

【0008】基板への接着性等の改良を目的として、特開2000-258915号ではシアノ基を有する繰返し単位を含有する樹脂、特開2000-275843号ではメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを繰返し単位として含有する樹脂が提案されている。

【0009】しかしながら、これら従来のレジスト材料

を用いても、パターン倒れ、すそびき、スカム、現像欠陥などの問題があり、改善が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、パターン倒れ、すそびき、スカムが軽減されたポジ型レジスト組成物を提供することである。更には、加えて現像欠陥が軽減されたポジ型レジスト組成物を提供することである。

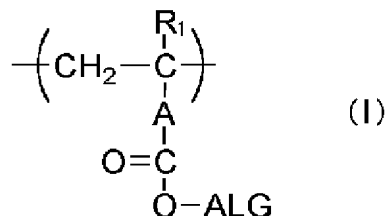
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0012】(1)(A)下記一般式(I)で表される繰返し単位、脂環ラクトン構造を有する繰返し単位、一般式(II)で表される繰返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

【0013】

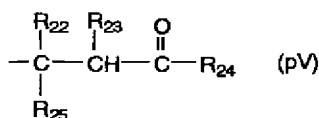
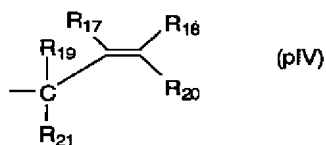
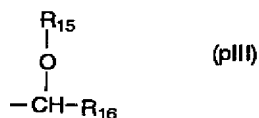
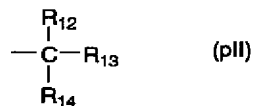
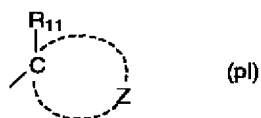
【化5】



【0014】一般式(I)において、R₁は水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは下記一般式(pI)～一般式(pV)のいずれかを表す。

【0015】

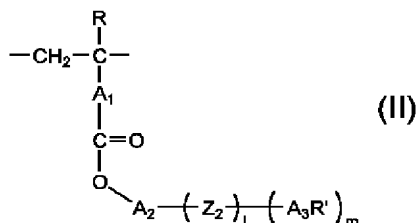
【化6】



【0016】式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、及び R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0017】

【化7】

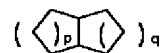


【0018】一般式(II)において、 R は水素原子又

はメチル基を表す。 A_1 は単結合又は二価の連結基を表す。 A_2 は単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基、もしくはこれらの組み合わせからなる基を表す。 Z_2 は置換基を有していてもよい炭素数5~20の単環状シクロアルカン、下記一般式のノルボルナン、トリシクロデカン、又はテトラシクロドデカンを表す。

【0019】

【化8】



【0020】 p 及び q は、各々独立に0~5の整数を表す。1は0又は1を表す。 A_3 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせからなる基を表す。 R' は水酸基又はシアン基を表す。 m は1~3の整数を表す。但し、 $1=0$ のとき、 A_2 及び A_3 の少なくとも一方はアルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせである。

【0021】(2)樹脂(A)が $1=0$ である一般式(II)で表される繰返し単位を1~20モル%含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3)樹脂(A)が $1=1$ である一般式(II)で表される繰返し単位を10~30モル%含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(4)樹脂(A)として、 $1=0$ である一般式(II)で表される繰返し単位及び $1=1$ である一般式(II)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

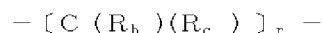
【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕(A)酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。本発明における(A)樹脂は、上記一般式(I)で表される繰返し単位(A1)、脂環ラクトン構造を有する繰返し単位(A2)、上記一般式(II)で表される繰返し単位(A3)を含有する。

【0023】まず、上記一般式(I)で表される繰返し単位(A1)について説明する。一般式(I)において、 R は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 ALG は上記一般式(pI)~一般式(pV)で示される脂環式炭化水素を含む基である。

【0024】 A の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、 R_b 、 R_c は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数を表す。

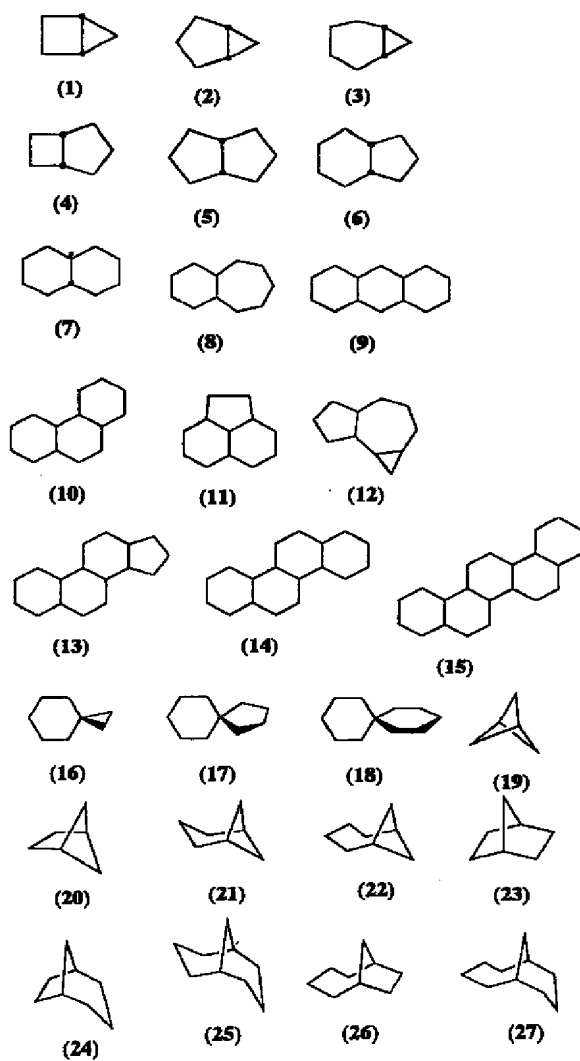
【0025】一般式 (p I) ～ (p V) において、 R_{12} ～ R_{25} におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル

基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

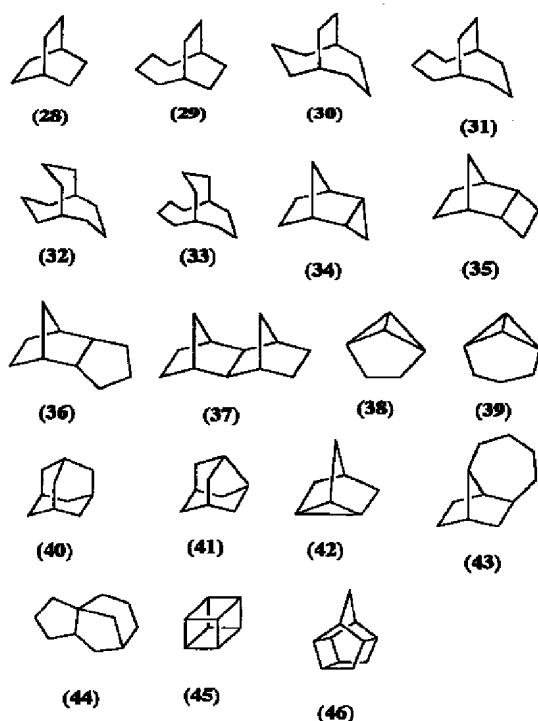
【0026】 R_{11} ～ R_{25} における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0027】

【化9】

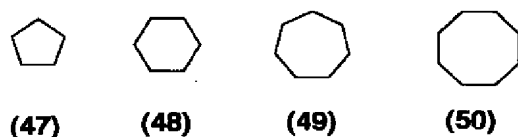


【0028】
【化10】



【0029】

【化11】



【0030】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることが

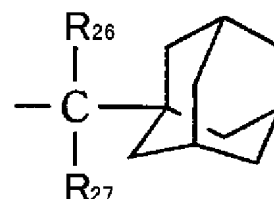
できる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

【0031】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0032】尚、走査型電子顕微鏡で観察時のパターンサイズの変動が少ない点（SEM耐性）から、一般式（I）において、Aが単結合であり、ALGが下記で表される基である繰返し単位が特に好ましい。

【0033】

【化12】

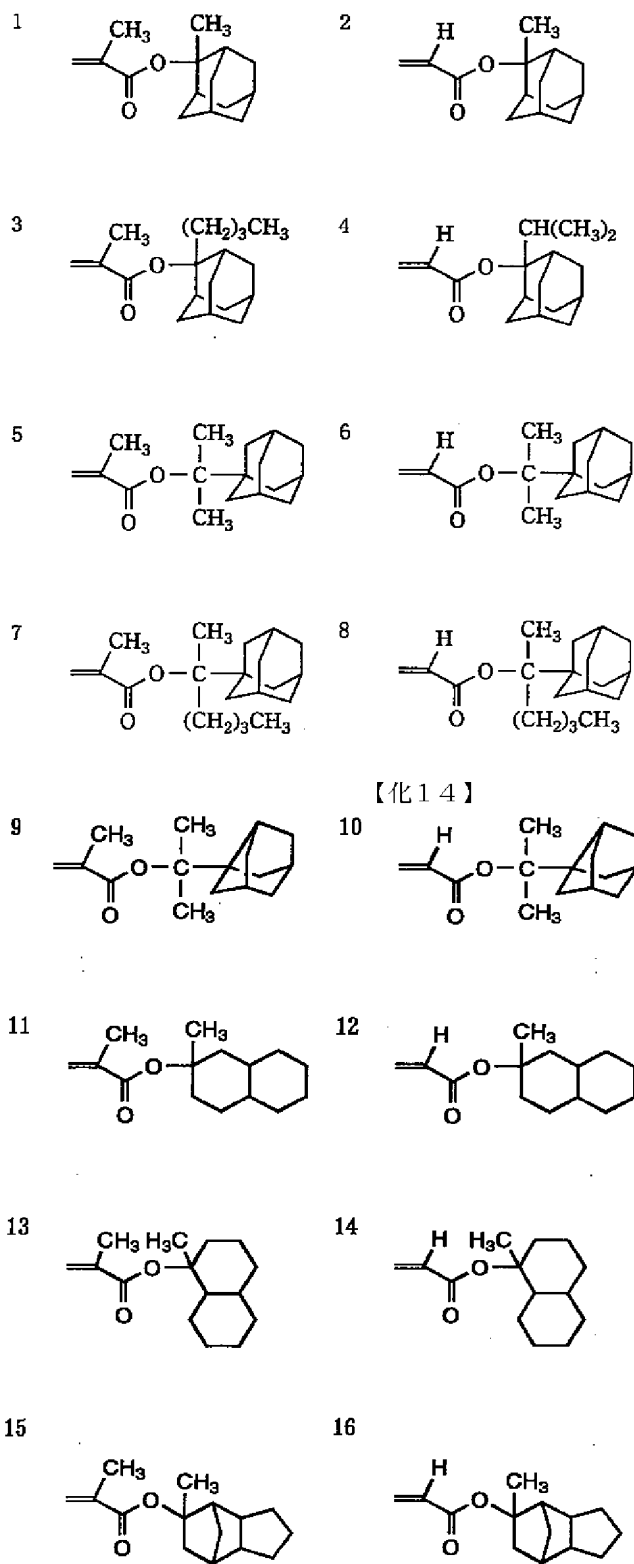


【0034】 R_{26} 及び R_{27} は、各々独立に、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

【0035】以下、一般式（I）で示される繰返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0036】

【化13】



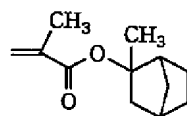
【0037】

【化14】

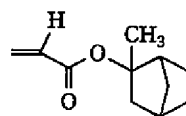
【0038】

【化15】

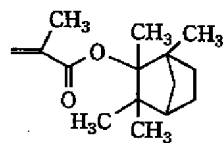
17



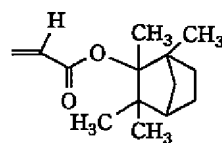
18



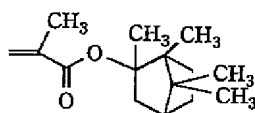
19



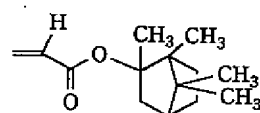
20



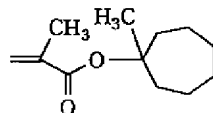
21



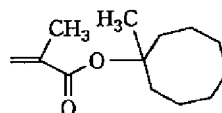
22



23



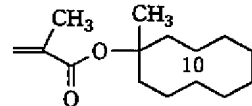
24



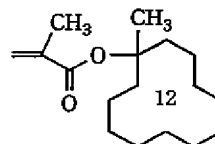
【0039】

【化16】

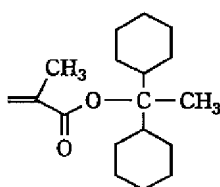
25



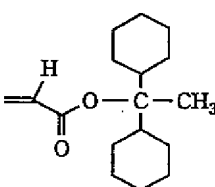
26



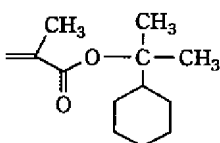
27



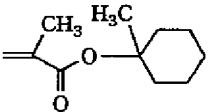
28



29

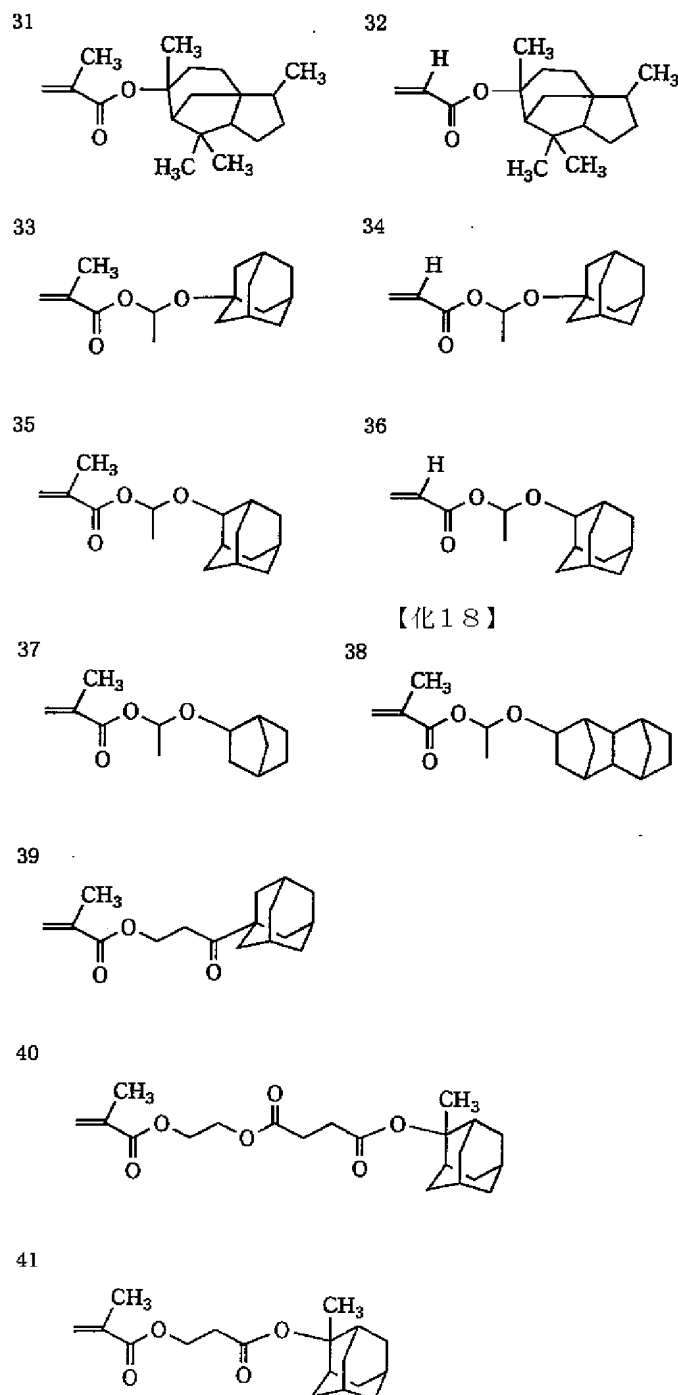


30



【0040】

【化17】



【 0 0 4 1 】

【 化 1 8 】

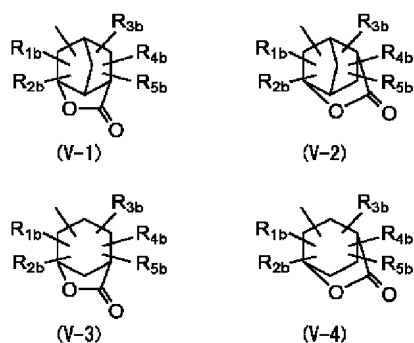
【 0 0 4 2 】 次に、脂環ラクトン構造を有する繰返し単位(A 2) について説明する。脂環ラクトン構造を有する繰返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰返し単位を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】 例えば、シクロヘキサンラクトンを有する繰返し単位としては、下記一般式 (V - 1) 及び (V - 2) で表される基を有する繰返し単位、ノルボルナンラクトンを有する繰返し単位としては下記一般式 (V - 3) 及び (V - 4) で表される基を有する繰返し

し単位、アダマンタンラクトンを有する繰返し単位としては、下記一般式 (V I) で表される基を有する繰返し単位を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 9 】



【0045】一般式(V-1)～(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0046】一般式(V-1)～(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

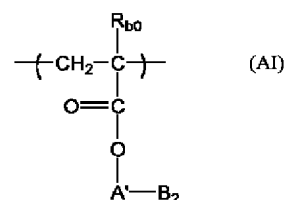
【0047】 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式(V-1)～(V-4)における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0048】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0049】一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0050】

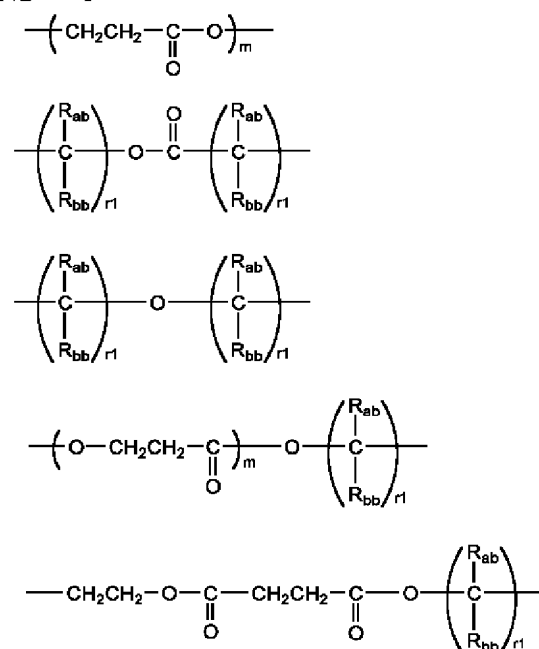
【化20】



【0051】一般式(AI)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。 R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。 A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 B_2 は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

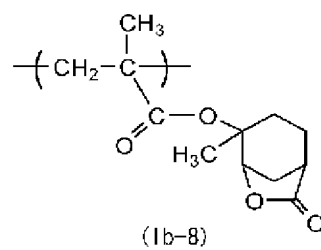
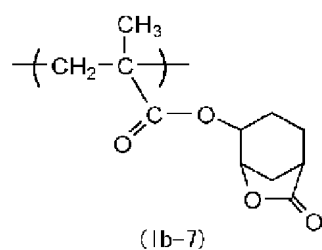
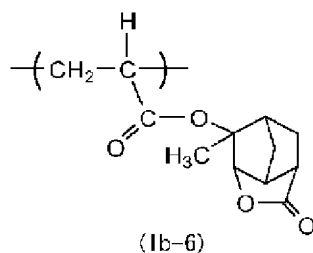
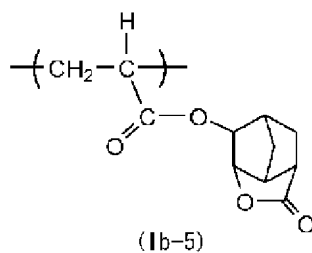
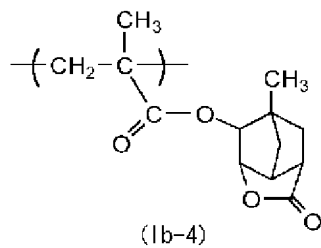
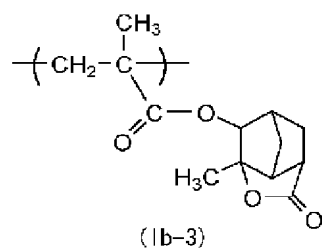
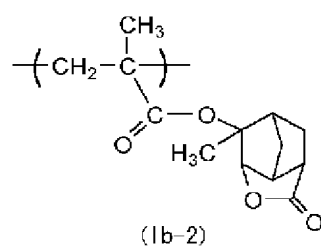
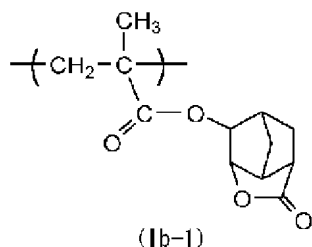
【0052】

【化21】



【0053】上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数

1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。



【0056】

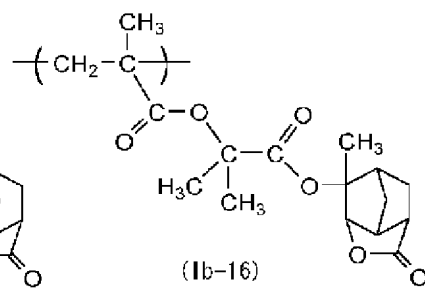
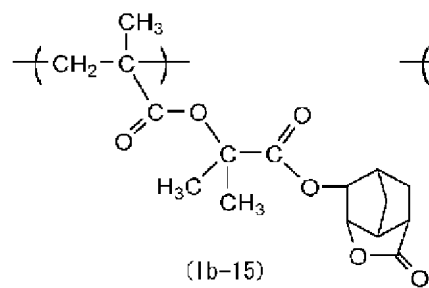
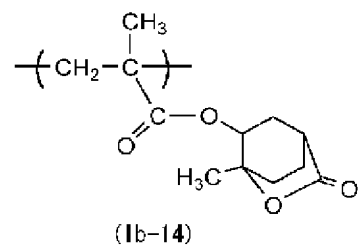
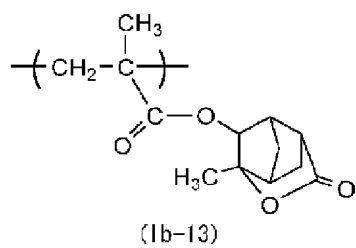
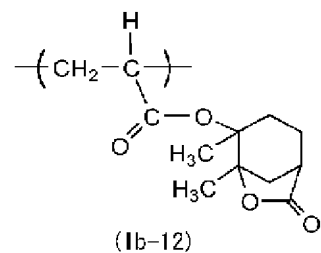
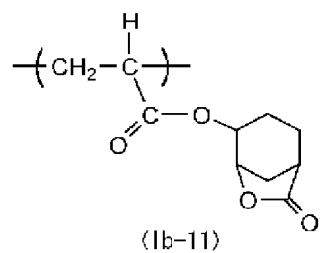
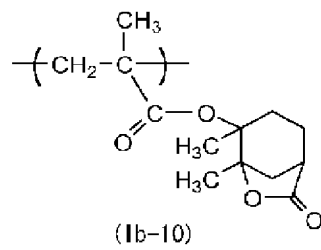
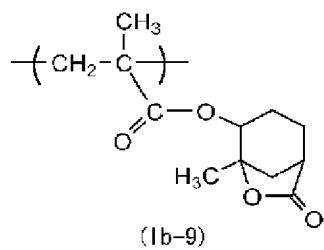
mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0054】以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0055】

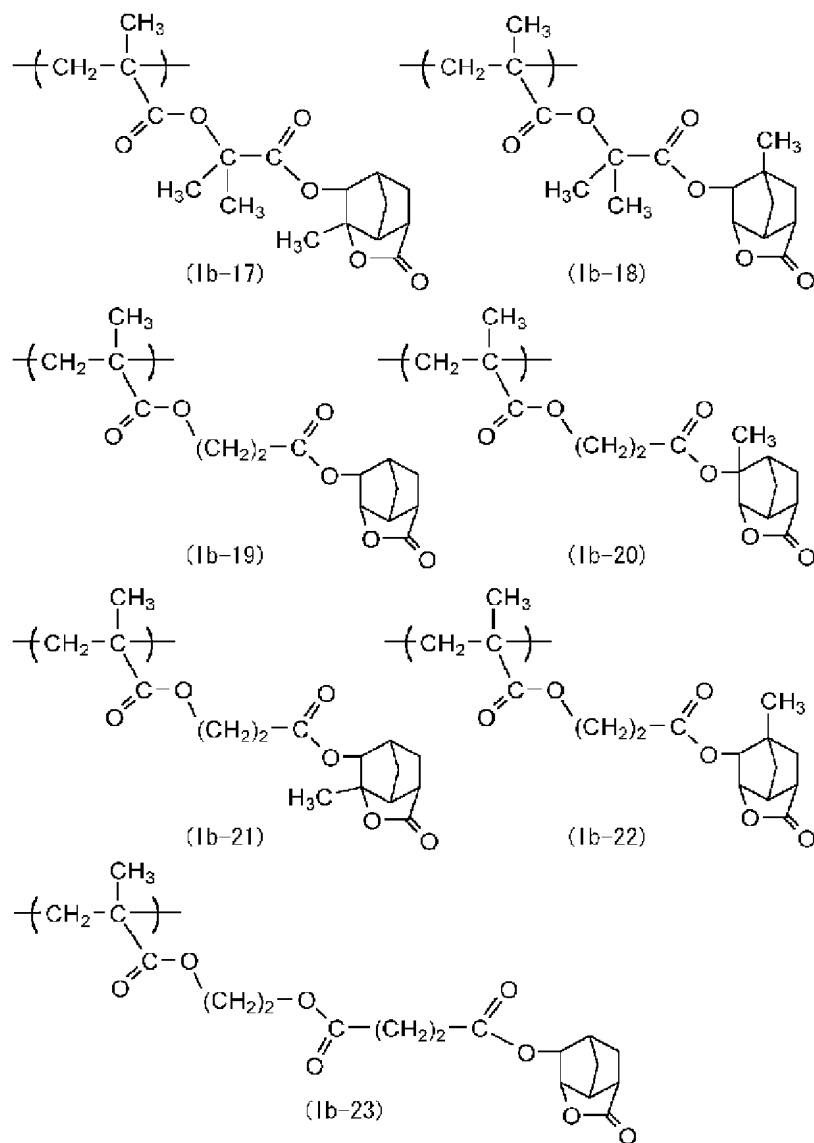
【化22】

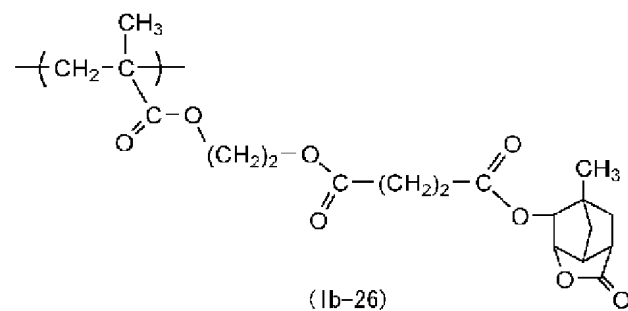
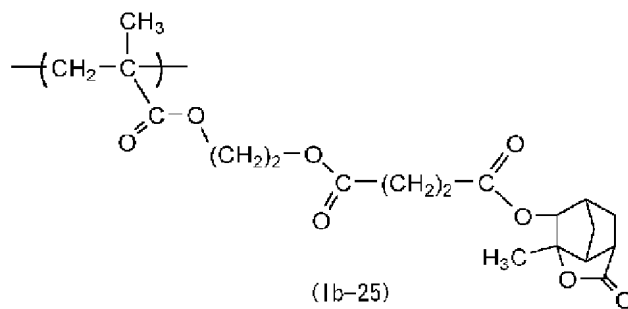
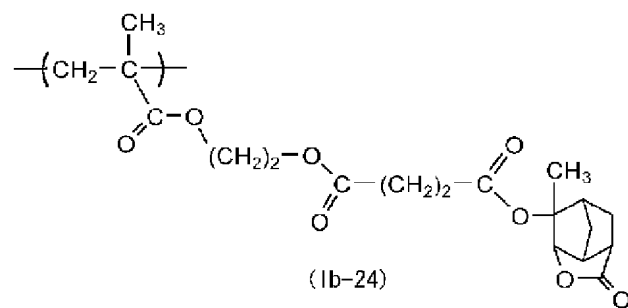
【化23】



【0057】

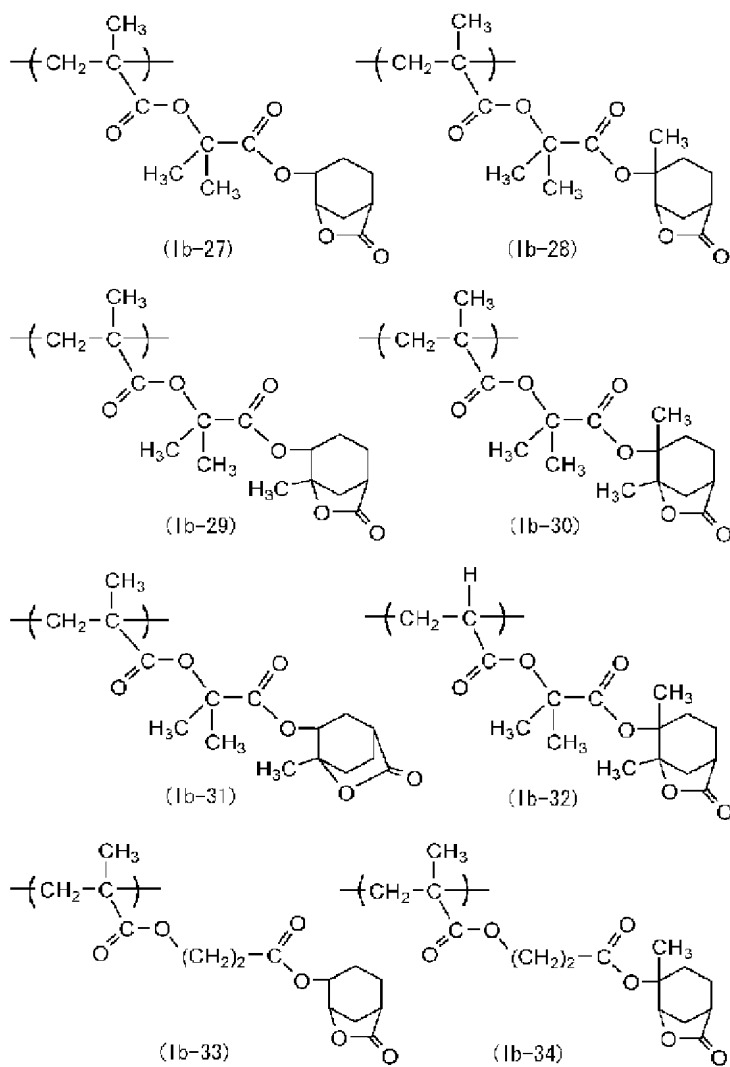
【化24】





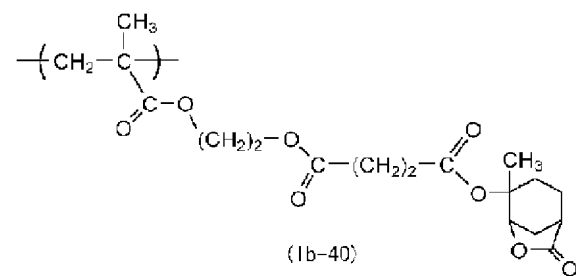
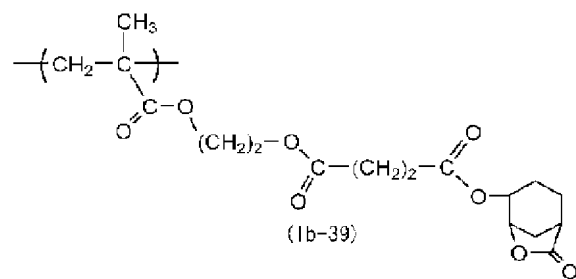
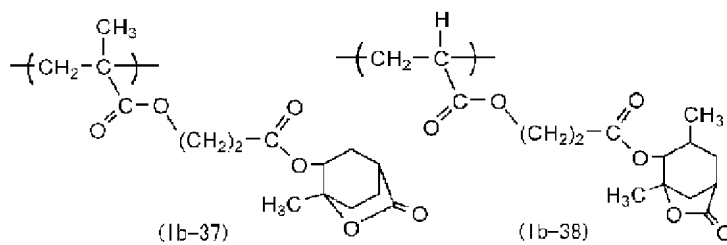
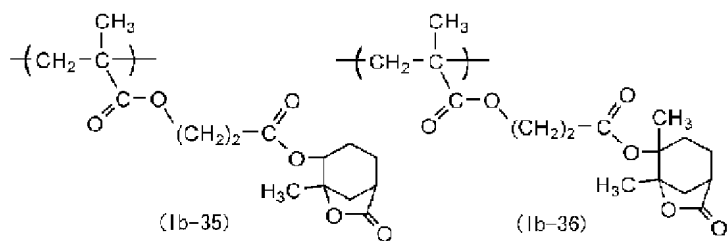
【0059】

【化26】



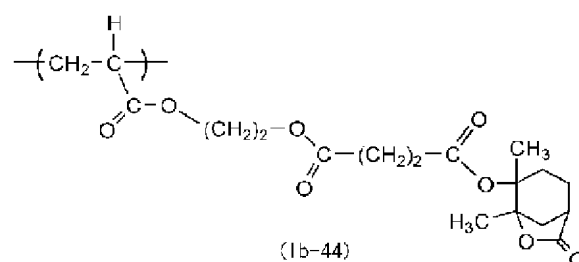
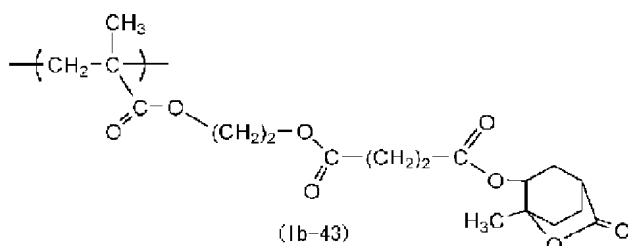
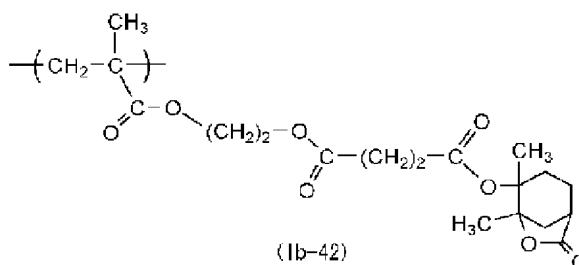
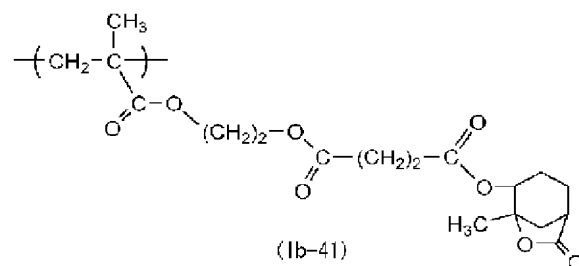
【0060】

【化27】



【0061】

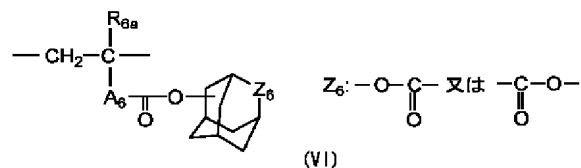
【化28】



【 0 0 6 2 】 アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式 (V I) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

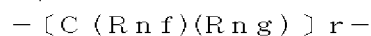
【 化 2 9 】



【 0 0 6 4 】 一般式 (V I) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{6a} は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【 0 0 6 5 】 一般式 (V I) において、 A_6 のアルキレ

ン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ～ 4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は 1 ～ 10 の整数である。

【 0 0 6 6 】 一般式 (V I) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 から 10 個のものが挙げ

られ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0067】 Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カルボキシル基、水酸基、アルギルスルホンルルファモイル基($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ 等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原

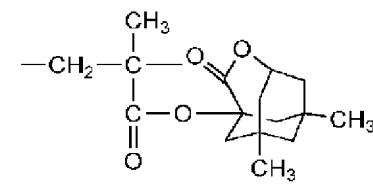
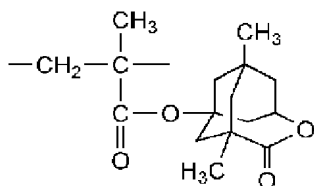
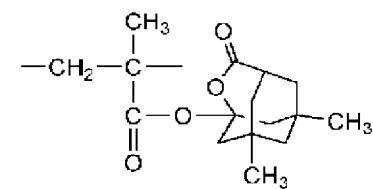
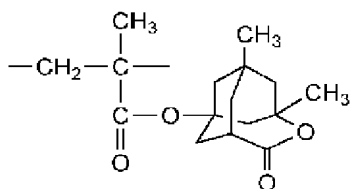
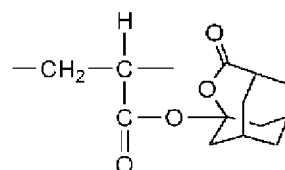
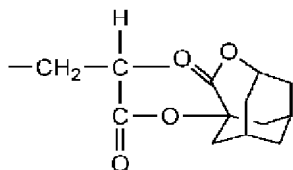
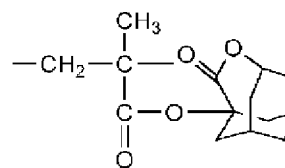
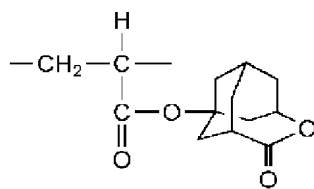
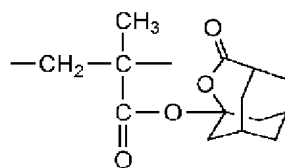
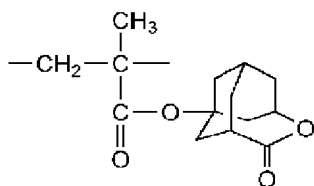
子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)等で置換されていてもよい。

【0068】一般式(VI)において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0069】以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

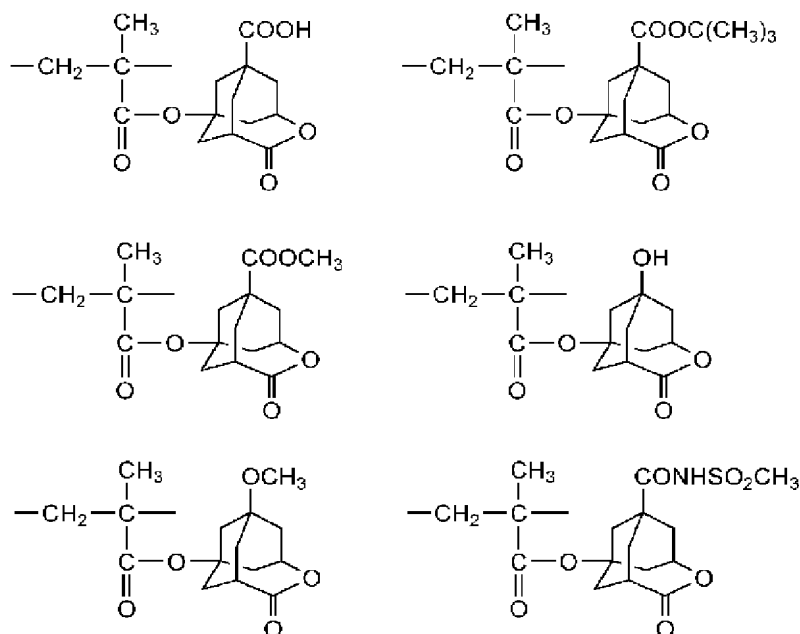
【0070】

【化30】



【0071】

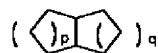
【化31】



【0072】次に、一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位（A3）について説明する。一般式（ⅠⅠ）において、Rは水素原子又はメチル基を表す。A₁は単結合又は二価の連結基を表す。A₂は単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基、もしくはこれらの組み合わせからなる基を表す。Z₂は置換基を有していてもよい炭素数5～20の単環状シクロアルカン、下記一般式のノルボルナン、トリシクロデカン、又はテトラシクロデカンを表す。

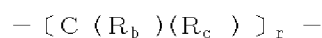
【0073】

【化32】



【0074】p及びqは、各々独立に0～5の整数を表す。lは0又は1を表す。A₃は、単結合、アルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせからなる基を表す。R'は水酸基又はシアン基を表す。mは1～3の整数を表す。mは1又は2が好ましい。尚、式（ⅠⅠ）において、m個の一価の基-A₃R'がZ₂（l=0のときはA₂）に置換していることを意味している。但し、l=0のとき、A₂及びA₃の少なくとも一方はアルキレン基、エーテル基、エステル基若しくはその組み合わせである。A₁は単結合が好ましい。A₂及びA₃は、各々炭素数5以下が好ましい。

【0075】A₁の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記A₁、A₂及びA₃としてのアルキレン基は、例えば下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R_b、R_cは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数、好ましくは炭素数1～3を表す。

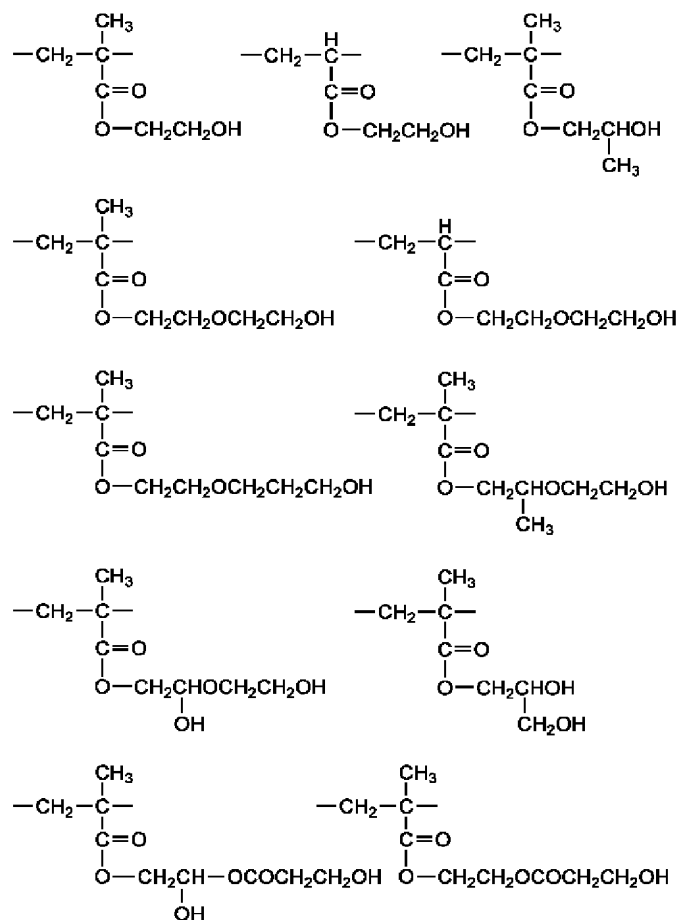
【0076】Z₂の炭素数5～20の単環状シクロアルカンとしては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。Z₂としての脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては好ましくは炭素数5以下であり、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0077】尚、樹脂は、一般式（ⅠⅠ）で表される繰

り返し単位を複数含有してもよい。以下に一般式 (I
I) で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、これ
らに限定するものではない。

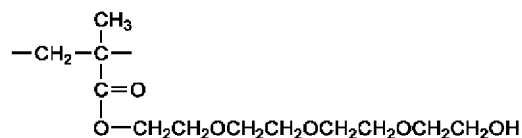
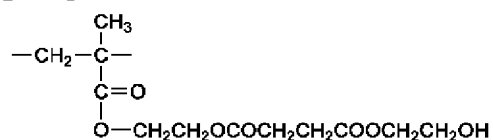
【 0 0 7 8 】

【 化 3 3 】



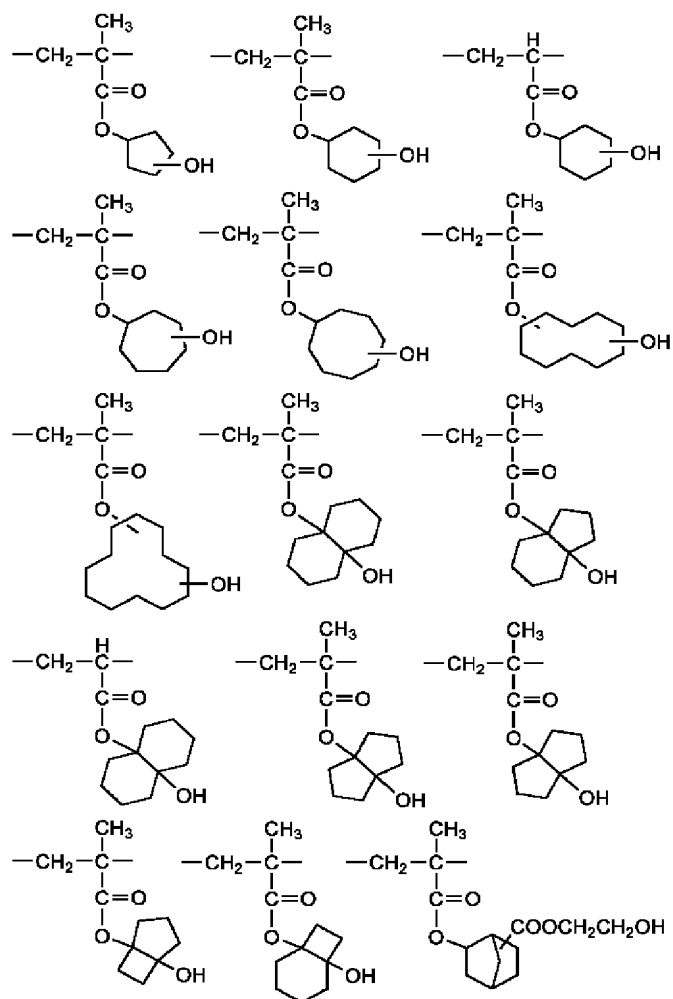
【 0 0 7 9 】

【 化 3 4 】



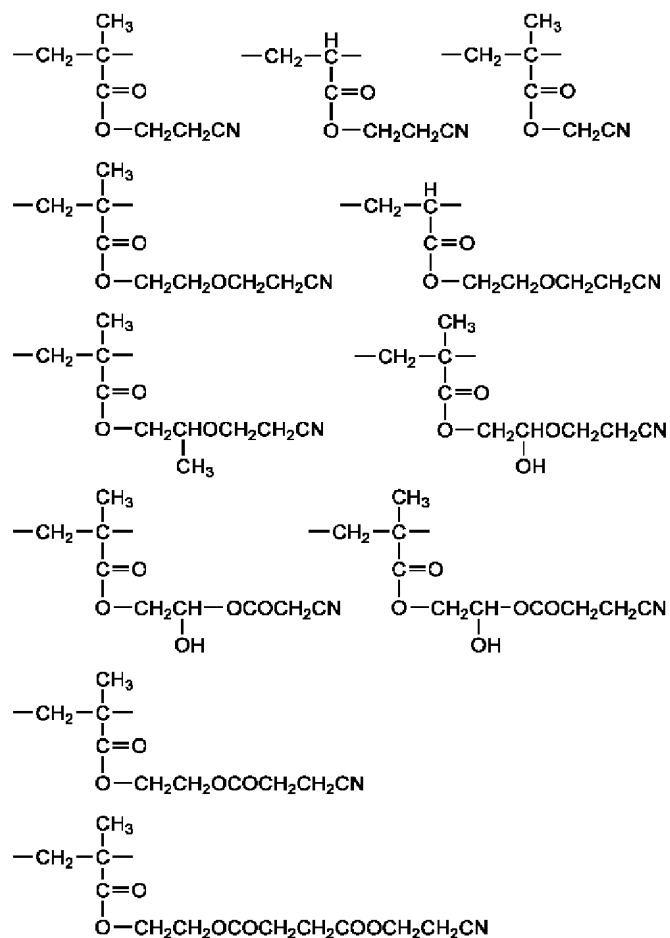
【 0 0 8 0 】

【 化 3 5 】



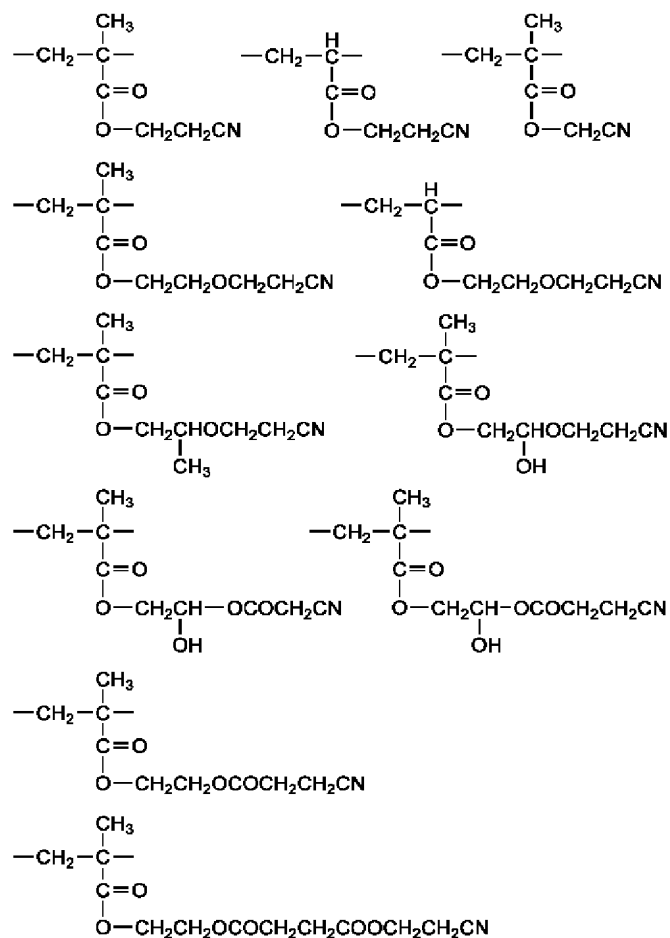
【0081】

【化36】



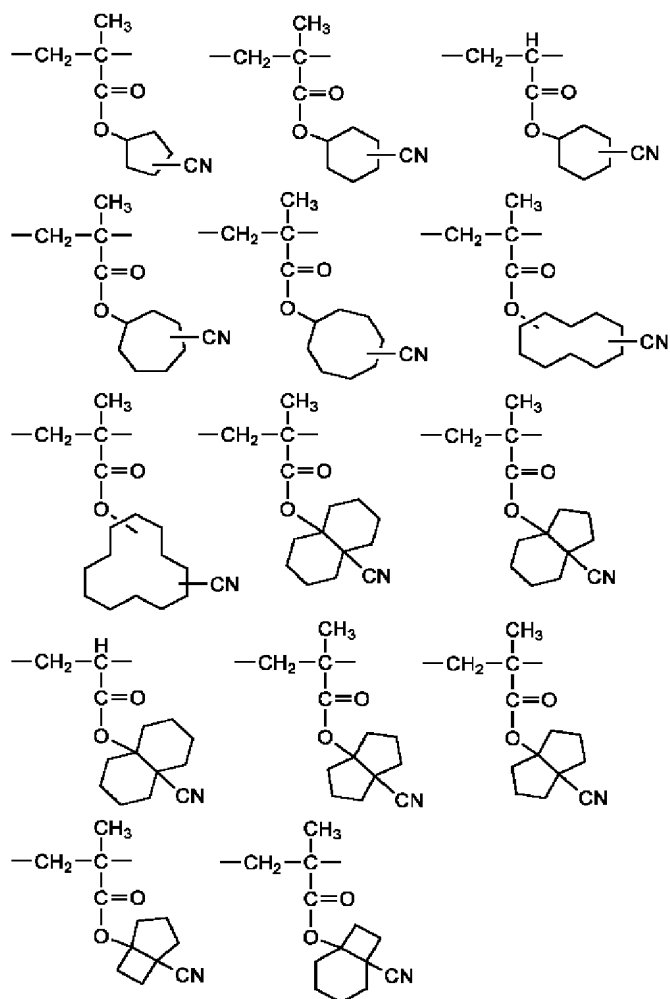
【 0082】

【 化 37】



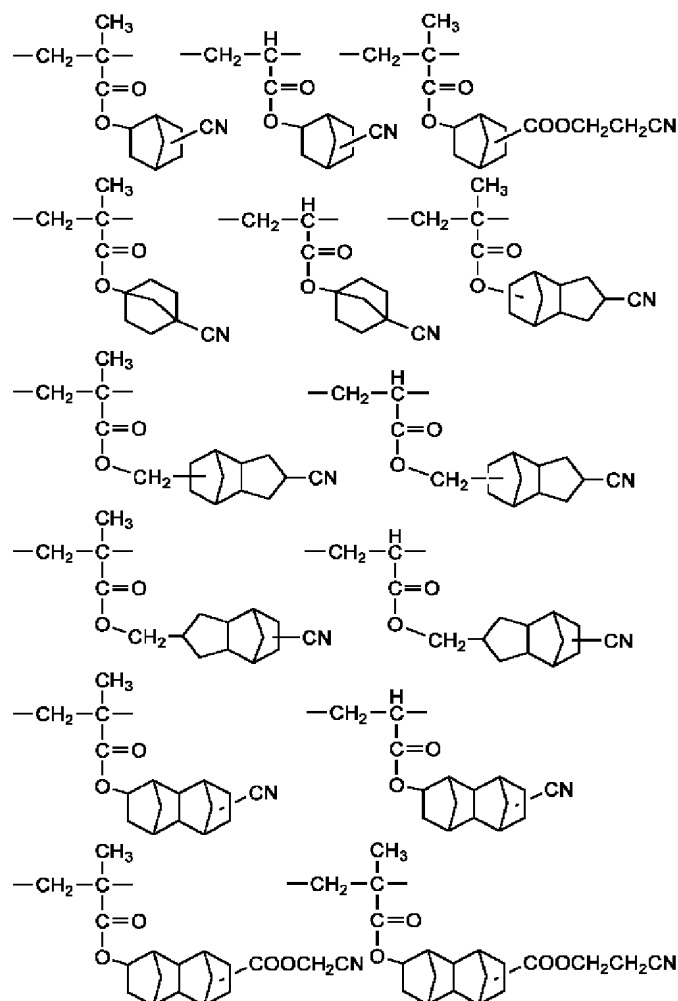
【0083】

【化38】



【0084】

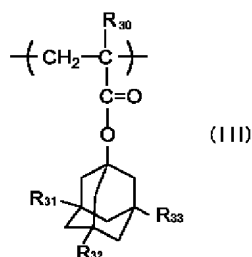
【化39】



【0085】また、本発明の酸分解性樹脂は、下記一般式(III)で表される繰り返し単位を含有することも好ましい。

【0086】

【化40】



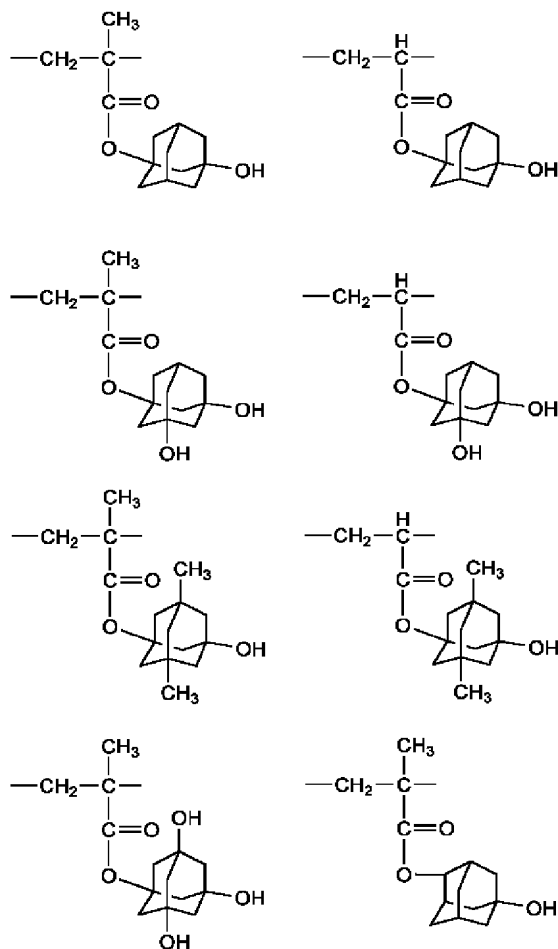
【0087】一般式(III)中、 R_{30} は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{31} \sim R_{33}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【0088】また、アンダー露光によるホールパターン形成の際、広い露光マージンが得られる点で、一般式(II)で表される繰り返し単位において、 $R_{31} \sim R_{33}$ のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

【0089】以下に具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0090】

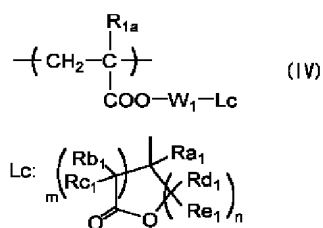
【化41】



【0091】本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することもできる。

【0092】

【化42】

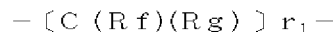


【0093】一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 、 R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表

す。 m 、 n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0094】 $R_{a1} \sim R_{e1}$ の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0095】一般式 (IV) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



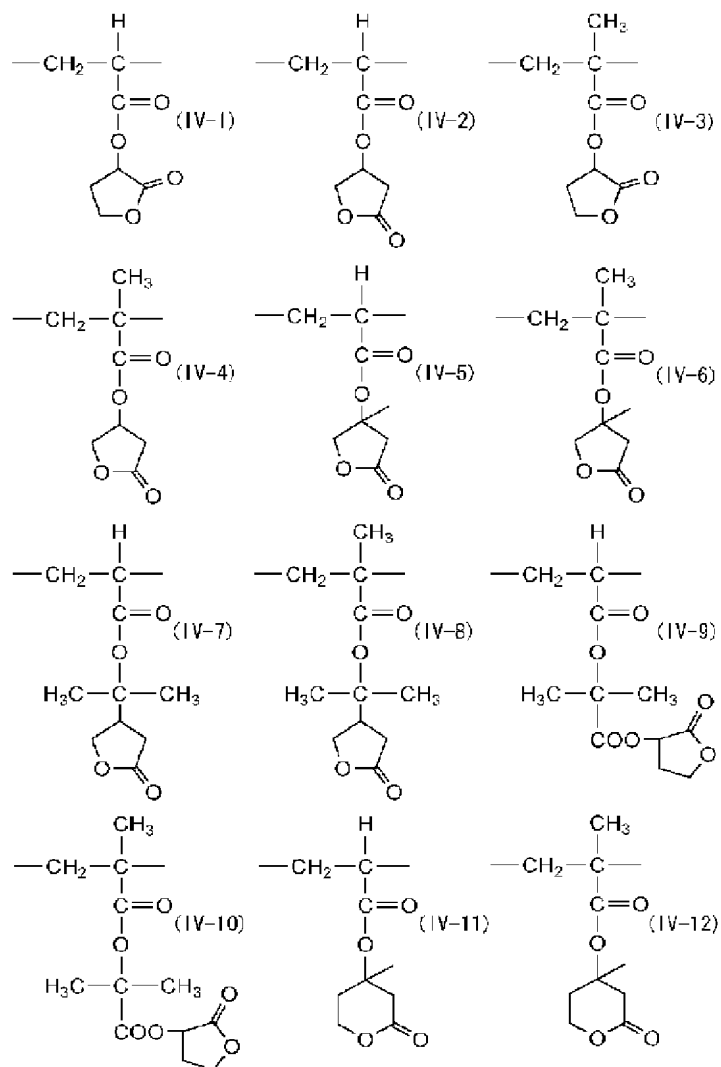
上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

【0096】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0097】以下、一般式 (IV) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

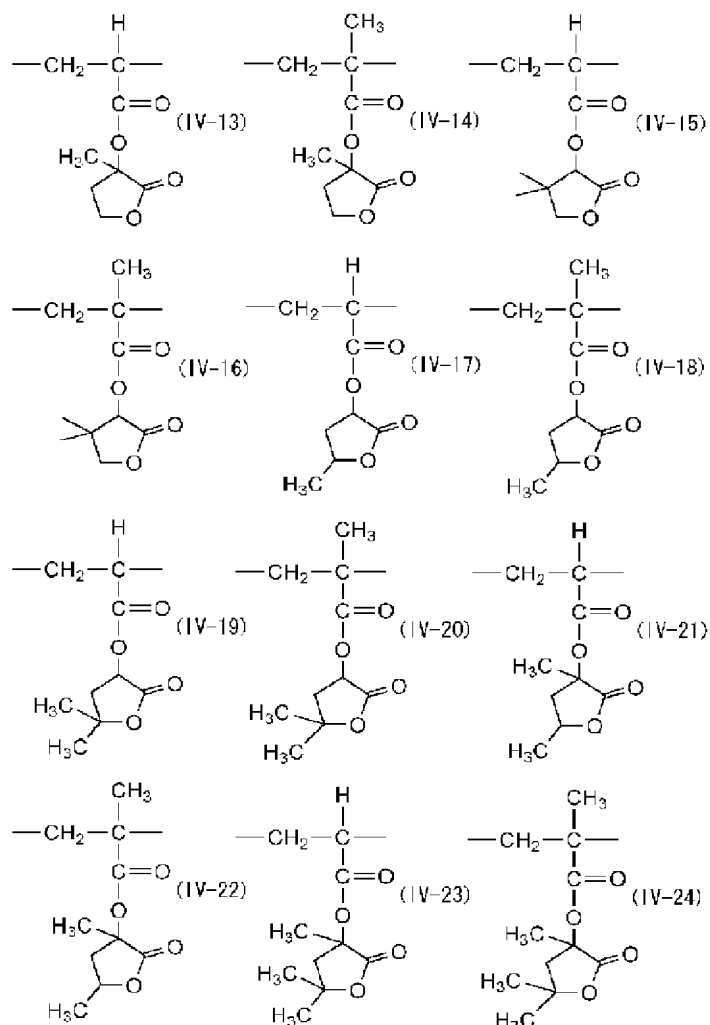
【0098】

【化43】



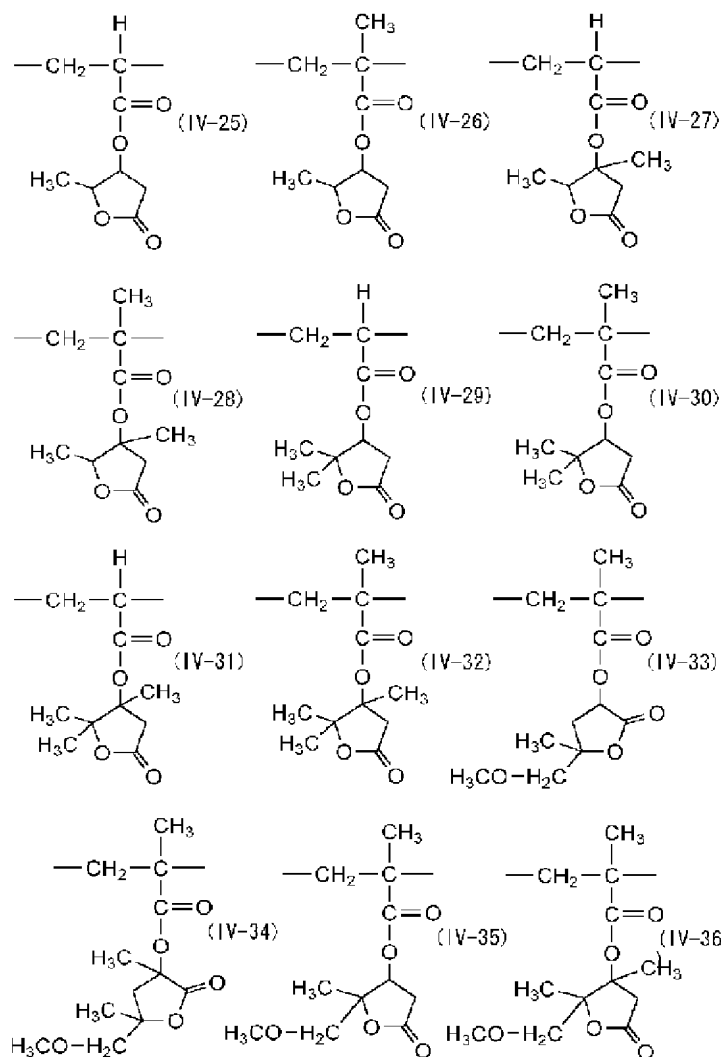
【0099】

【化44】



【 0 1 0 0 】

【 化 4 5 】



【0101】上記一般式（Ⅳ）の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から（Ⅳ-17）～（Ⅳ-36）が好ましい。

【0102】（Ａ）成分である酸分解性樹脂は、上記の繰返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し単位を含有することができる。

【0103】このような繰返し単位としては、下記の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、

メタクリルアミド類、ア릴化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0104】酸分解性樹脂において、各繰返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0105】本発明の酸分解性樹脂（Ａ）中、一般式（Ⅰ）で表される繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、20～60モル％が好ましく、より好ましくは24～55モル％、更に好ましくは28～50モル％である。脂環ラクトン構造を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～60モル％が好ましく、より好ましくは10～55モル％、更に好ましくは15～50モル％である。一般式（ⅠⅠ）で表される繰返し単

位の含有率は、全繰返し単位中、1～40モル%が好ましく、より好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【0106】樹脂(A)が1=0である一般式(II)で表される繰返し単位を含有することで、有機系反射防止膜を有するウエハに対して、パターン倒れの点で改善される。1=0である一般式(II)で表される繰返し単位は、全繰返し単位中、1～20モル%含有することが好ましく、更に3～15モル%が好ましい。樹脂(A)が1=1である一般式(II)で表される繰返し単位を含有することで、SiON等の無機反射防止膜を有するウエハに対して、フットイング、スカムが改善される。1=1である一般式(II)で表される繰返し単位は、全繰返し単位中、10～30モル%含有することが好ましく、12～25モル%である。また、樹脂(A)として、1=0である一般式(II)で表される繰返し単位及び1=1である一般式(II)で表される繰返し単位の両者を含有することにより、上記の各特性がより改善され、加えて現像欠陥も低減することができる。この場合、1=0である一般式(II)で表される繰返し単位を含有する樹脂と1=1である一般式(II)で表される繰返し単位を含有する樹脂とを併用する。尚、1=0である一般式(II)で表される繰返し単位と1=1である一般式(II)で表される繰返し単位の両者を含有する樹脂を使用してもよい。いずれの場合についても、1=0である一般式(II)で表される繰返し単位と1=1である一般式(II)で表される繰返し単位の割合は、10/90～90/10が好ましく、30/70～70/30がより好ましい。1=0である一般式(II)で表される繰返し単位と1=1である一般式(II)で表される繰返し単位との総量は、樹脂(A)の全繰返し単位中、1～40モル%が好ましく、より好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【0107】一般式(III)で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～50モル%が好ましく、より好ましくは10～45モル%、更に好ましくは15～40モル%である。一般式(IV)で表される側鎖にラクトン構造を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～45モル%である。本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から、酸分解性樹脂は芳香族基を有しないことが好ましい。

【0108】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメ

チルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0109】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、3,000～100,000が好ましく、より好ましくは、4,000～50,000、さらに好ましくは5,000～30,000である。重量平均分子量が3,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、100,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0110】また、本発明に係る樹脂の分散度(M_w/M_n)としては、1.3～4.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.4～3.8、さらに好ましくは1.5～3.5である。

【0111】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0112】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

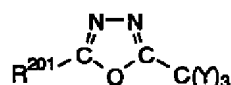
本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0113】本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

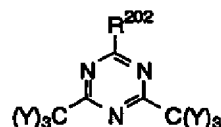
【0114】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノ

スルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0115】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等



(PAG1)



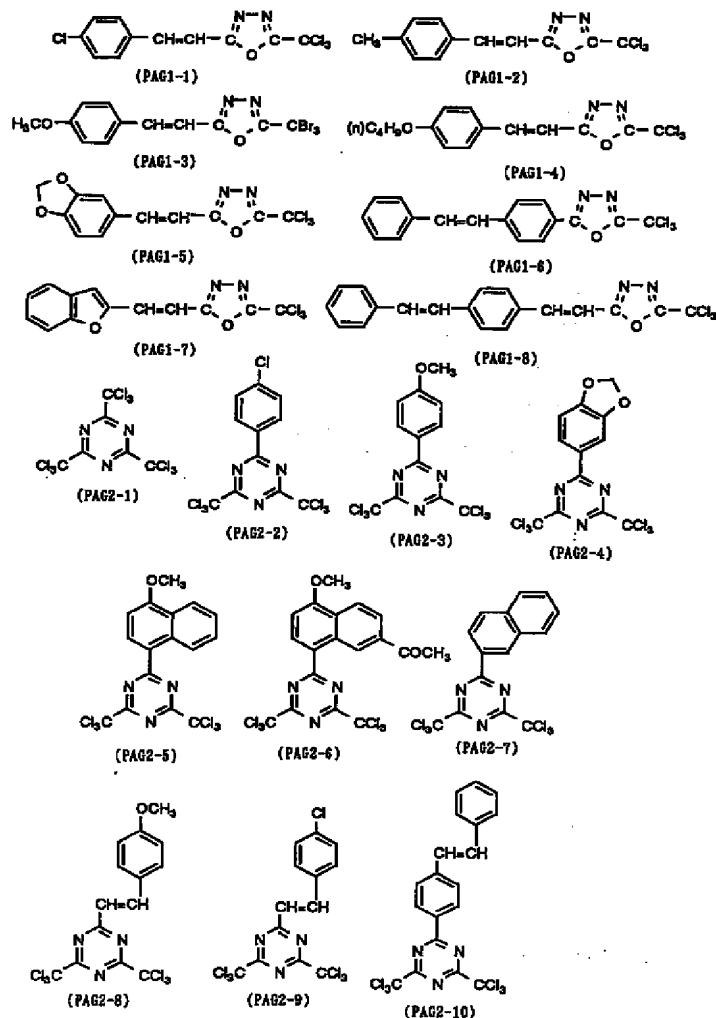
(PAG2)

【0118】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には

以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0119】

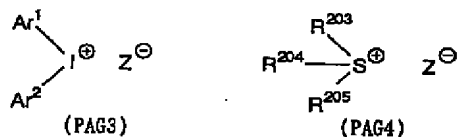
【化47】



【0120】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

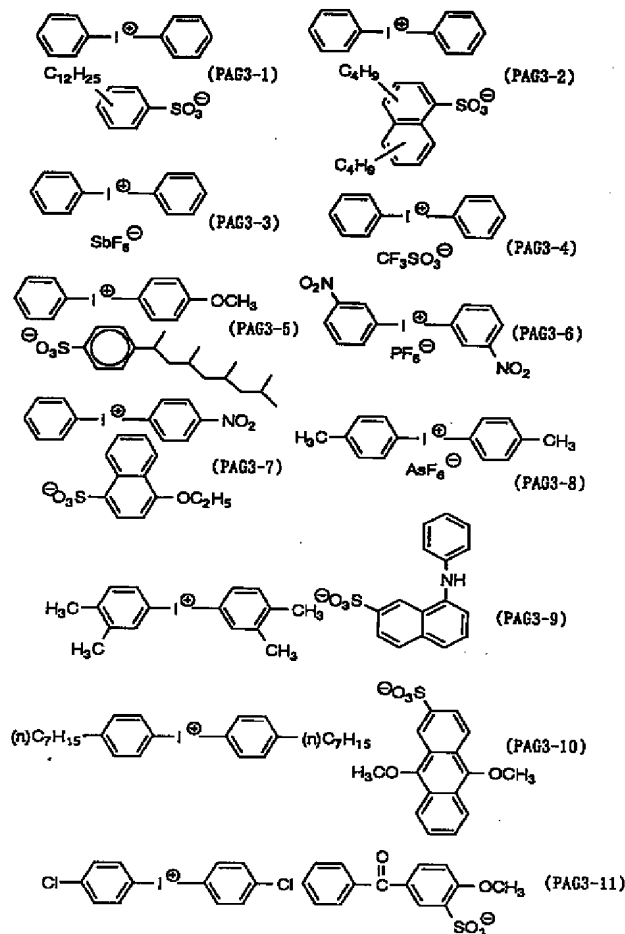
【0121】

【化48】



【0122】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0123】 Z^- は、対アニオンを示し、例えば B



【0127】

F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

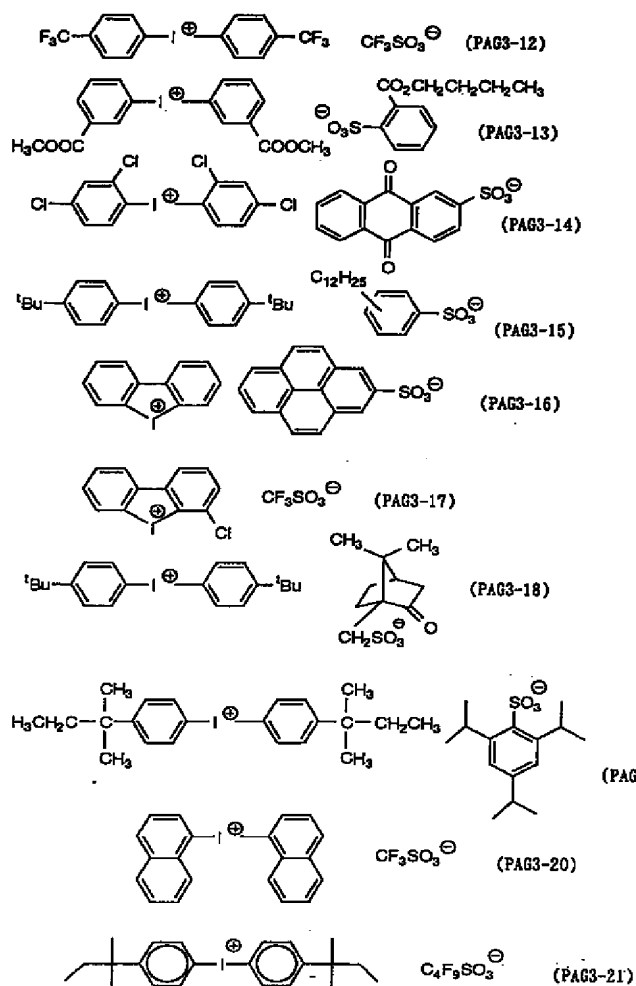
【0124】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0125】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

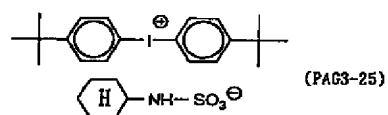
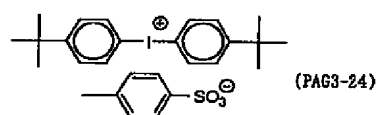
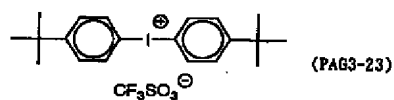
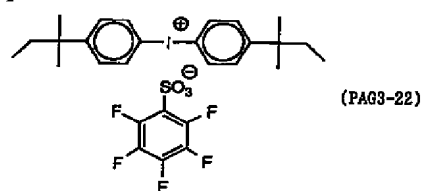
【化49】

【化50】



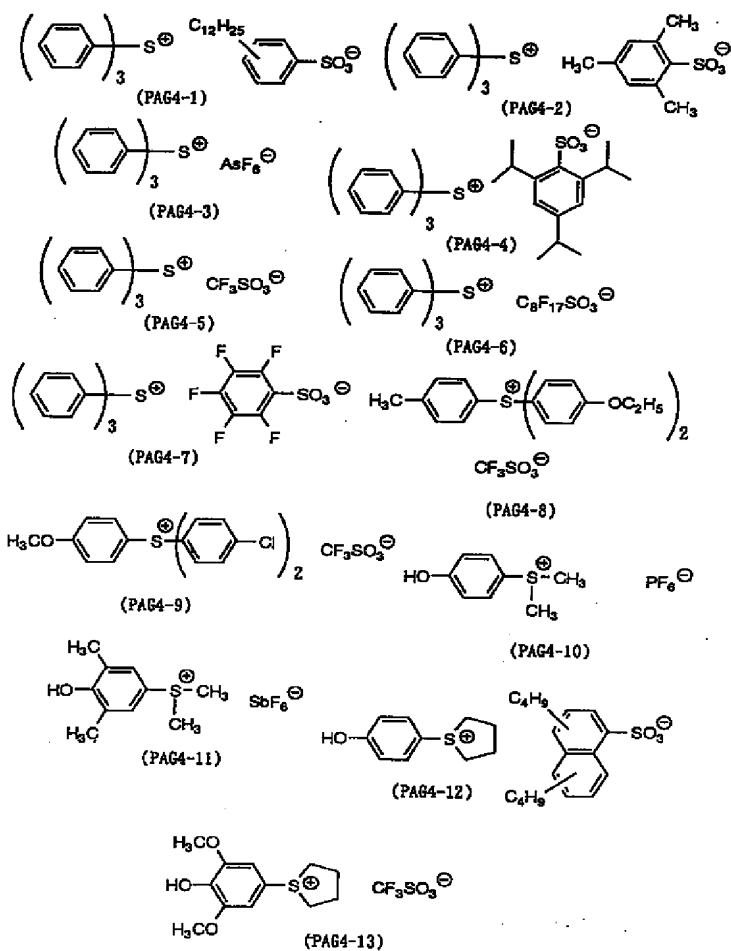
【 0128】

【化51】



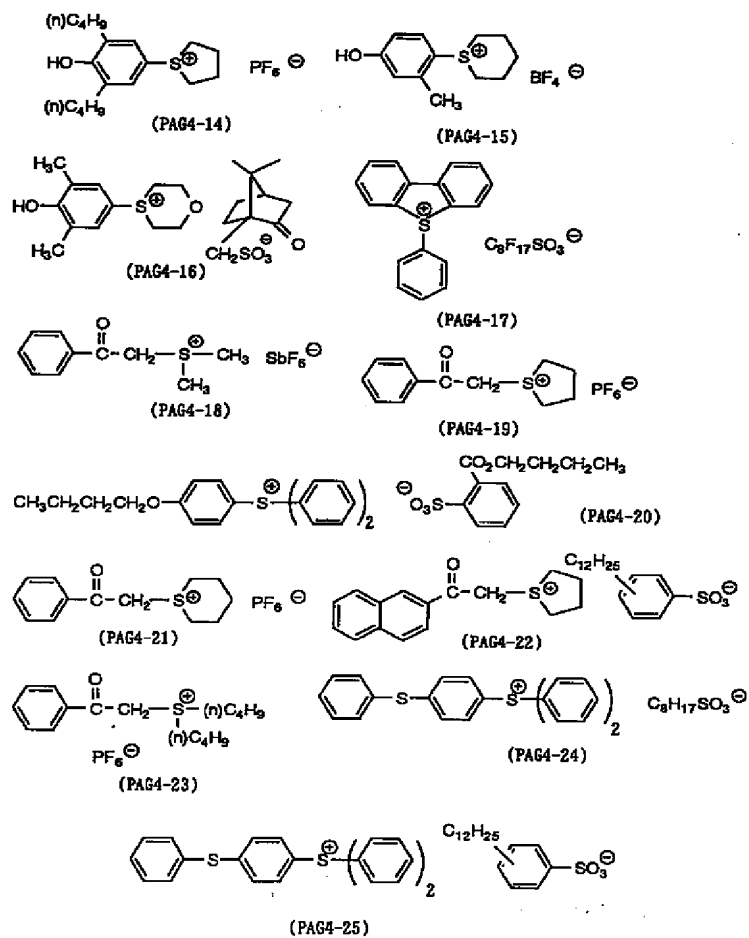
【 0129】

【化52】



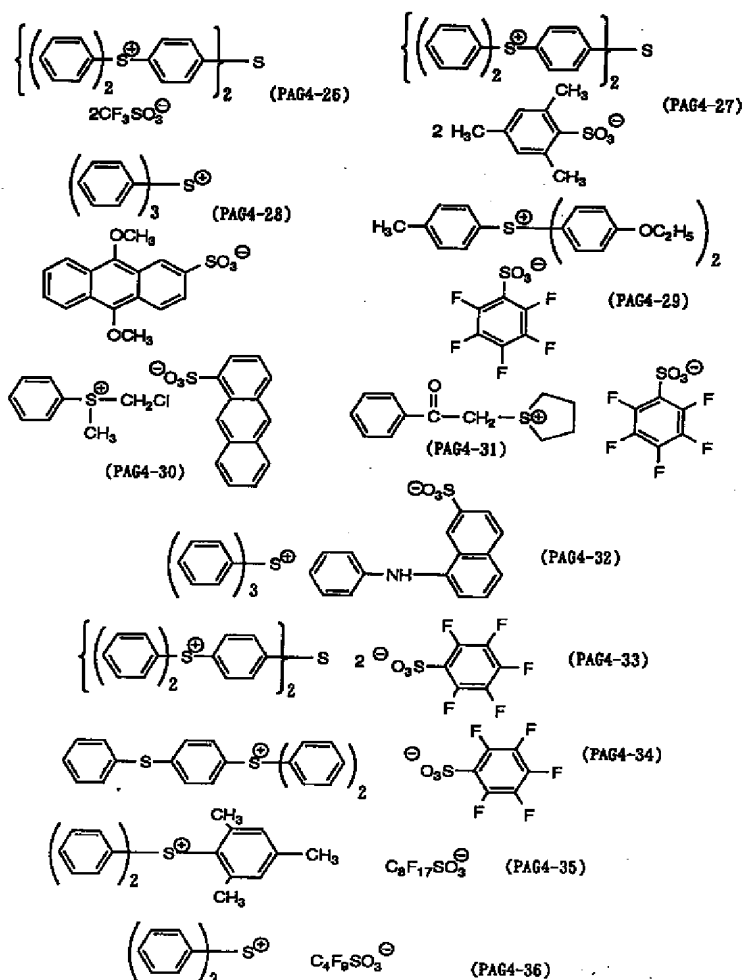
【0130】

【化53】



【 0131 】

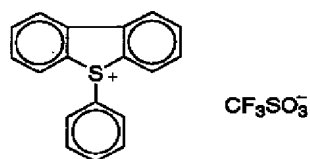
【 化54 】



【0132】

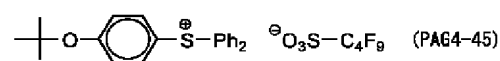
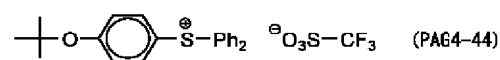
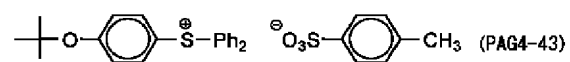
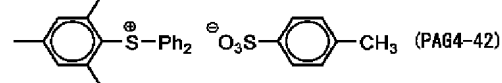
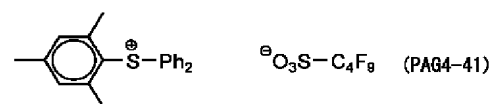
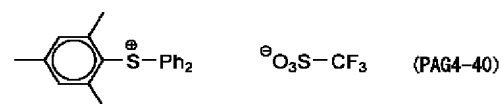
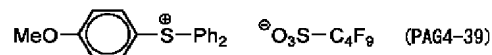
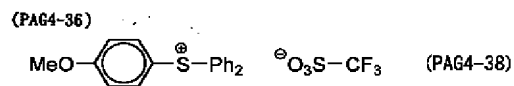
【化55】

PAG4-37



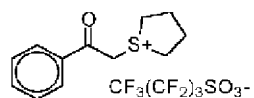
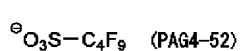
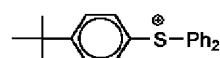
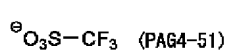
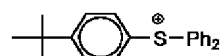
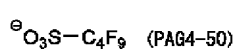
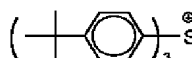
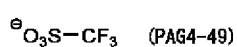
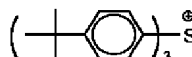
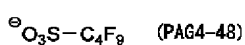
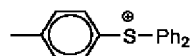
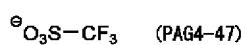
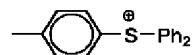
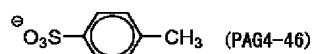
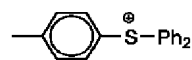
【0133】

【化56】

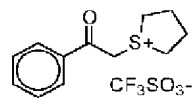


【0134】

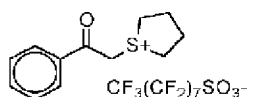
【化57】



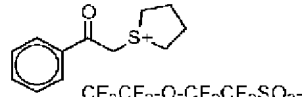
(PAG 4-53)



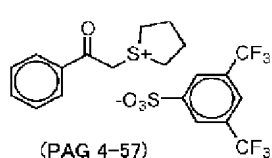
(PAG 4-54)



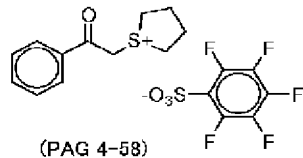
(PAG 4-55)



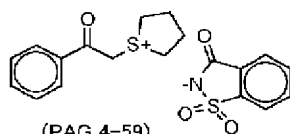
(PAG 4-56)



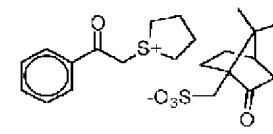
(PAG 4-57)



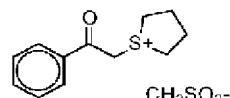
(PAG 4-58)



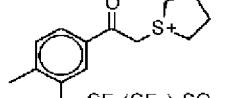
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



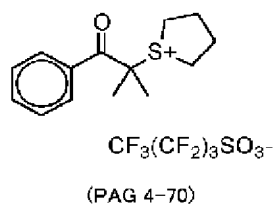
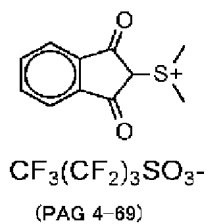
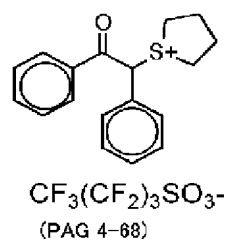
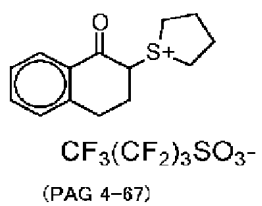
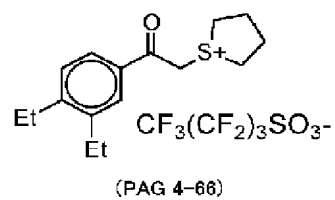
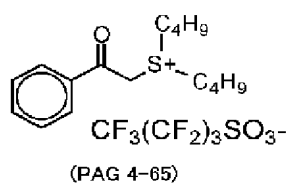
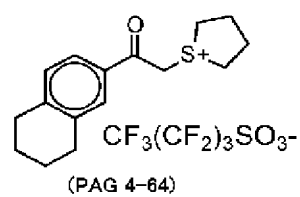
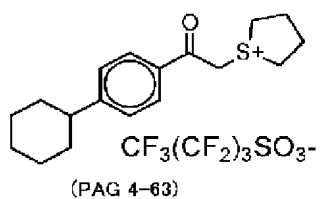
(PAG 4-61)



(PAG 4-62)

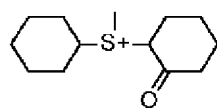
【0136】

【化59】

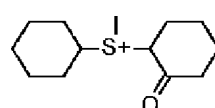


【 0 1 3 7 】

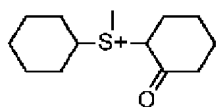
【 化 6 0 】



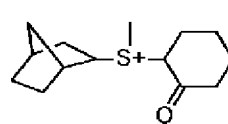
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



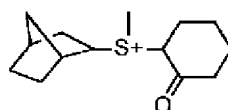
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



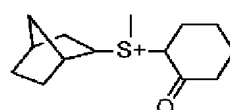
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



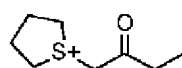
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



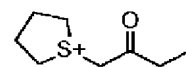
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



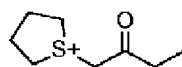
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



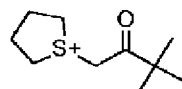
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)



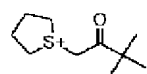
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



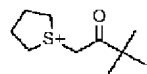
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

【0138】

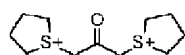
【化61】



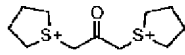
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-81)



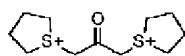
CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-82)



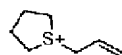
2 CF₃SO₃⁻
(PAG 4-83)



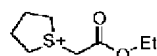
2 CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-84)



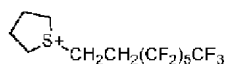
2 CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-85)



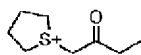
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-86)



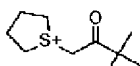
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-87)



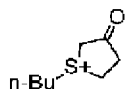
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-88)



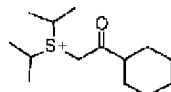
CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(PAG 4-89)



CF₃CF₂-O-CF₂CF₂SO₃⁻
(PAG 4-90)



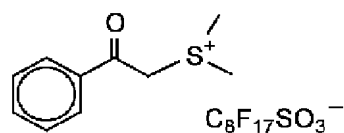
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-91)



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-92)

【 0 1 3 9 】

【 化 6 2 】



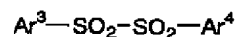
(PAG4-93)

【 0 1 4 0 】 上記において、Phはフェニル基を表す。一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第 2,807,648 号及び同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

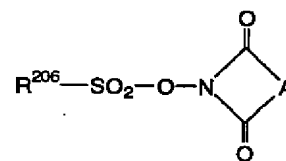
【 0 1 4 1 】 (3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【 0 1 4 2 】

【 化 6 3 】



(PAG5)



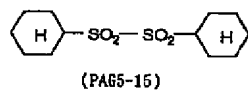
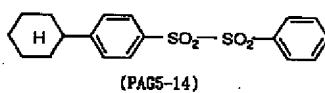
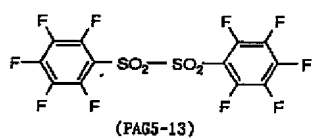
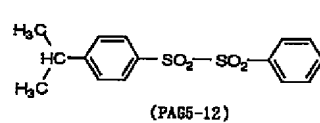
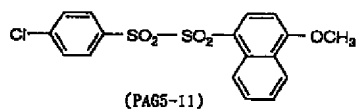
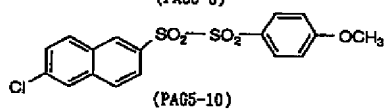
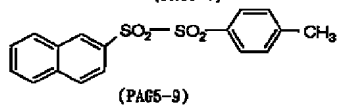
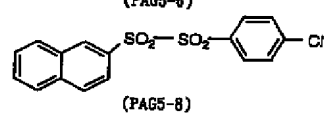
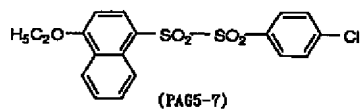
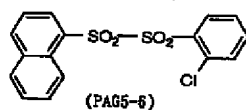
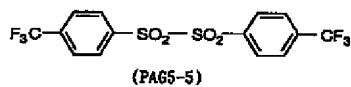
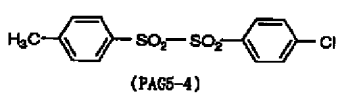
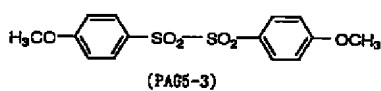
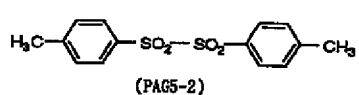
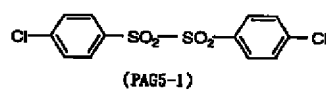
(PAG6)

【 0 1 4 3 】 式中、Ar³、Ar⁴は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【 0 1 4 4 】 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

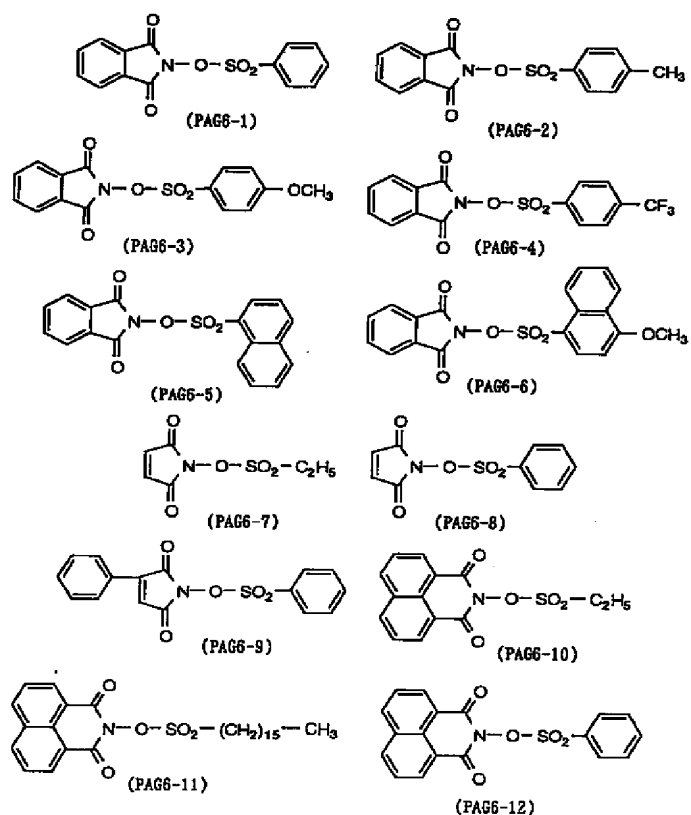
【 0 1 4 5 】

【 化 6 4 】



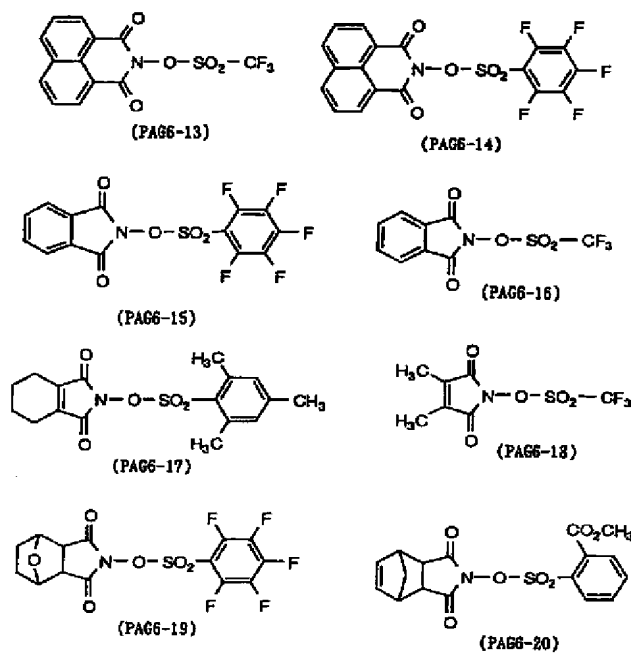
【0146】

【化65】



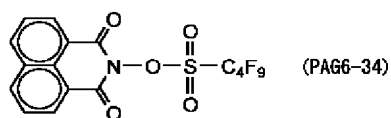
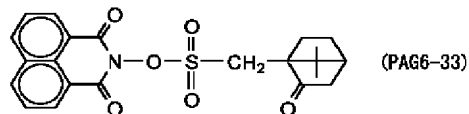
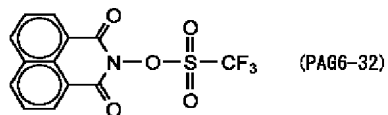
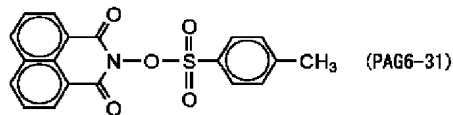
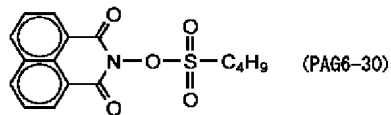
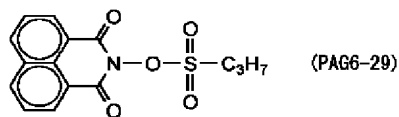
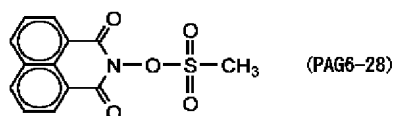
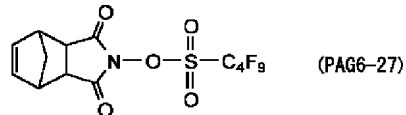
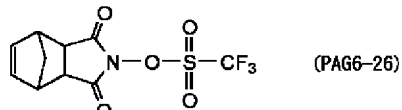
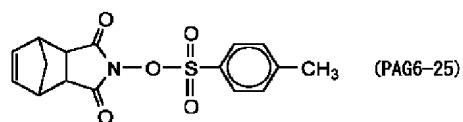
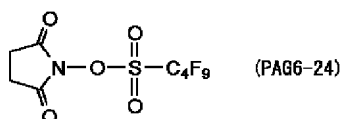
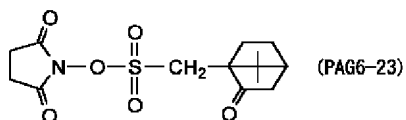
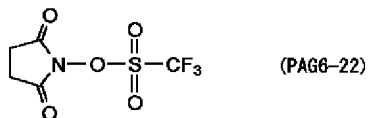
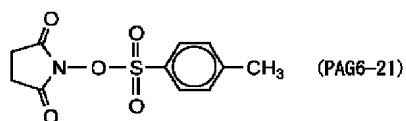
【0147】

【化66】



【0148】

【化67】



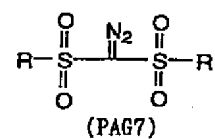
【 0 1 4 9 】

【 化 6 8 】

【 0 1 5 0 】 (4) 下 記 一 般 式 (P A G 7) で 表 さ れ る
ジ ア ズ ジ ス ル ホ ン 誘 導 体。

【 0 1 5 1 】

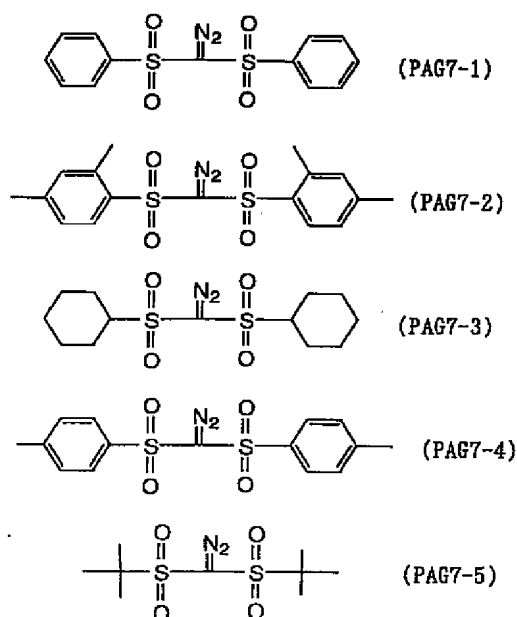
【 化 6 9 】



【 0 1 5 2 】 こ こ で R は、直 鎖、分 岐 又 は 環 状 ア ル キ ル
基、あ る い は 置 換 し て い て も よ い ア リ ー ル 基 を 表 す。具
体 例 と し て は 以 下 に 示 す 化 合 物 が 挙 げ ら れ る が、こ れ ら
に 限 定 さ れ る も の で は な い。

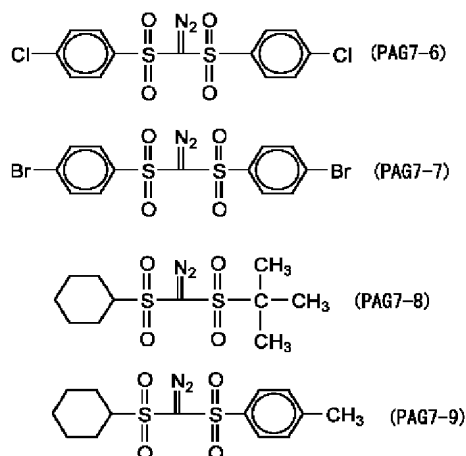
【 0 1 5 3 】

【 化 7 0 】



【0154】

【化71】



【0155】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0156】〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0157】(C)界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、好まし

くはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターン線の幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0158】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0159】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエ

チレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0160】(D)有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記(A)～(E)で表される構造が挙げられる。

【0161】

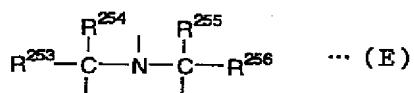
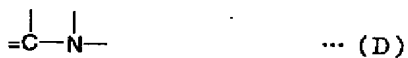
【化72】



【0162】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0163】

【化73】



【0164】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換

のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0165】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンゲードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0166】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒン

グードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0167】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0168】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、トルエン、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0169】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0170】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。使用することができる基板としては、通常のBareSi基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、必要により、市販の無機あるいは

有機反射防止膜を使用することができる。

【0171】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0172】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0173】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0174】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に

説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0175】合成例(1)樹脂(1)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを50/35/15の割合で仕込み、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)/PGME(プロピレングリコールモノメチルエーテル)=7/3に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したPGMEA/PGME=7/3、40gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌し

た。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリンスリーし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は48/35/17であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11400であった。上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂(2)～(15)を合成した。(繰り返し単位1、4は構造式の左からの順番である。)

【0176】

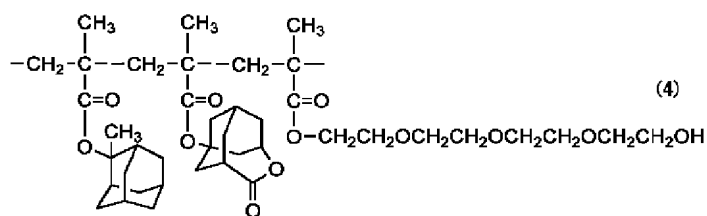
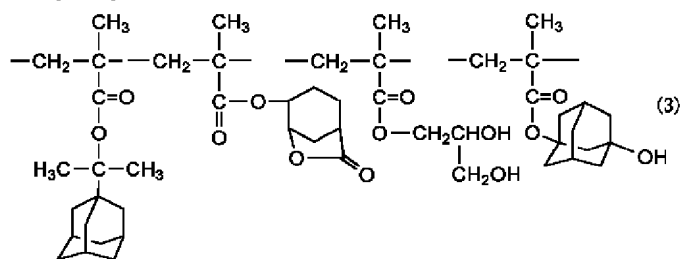
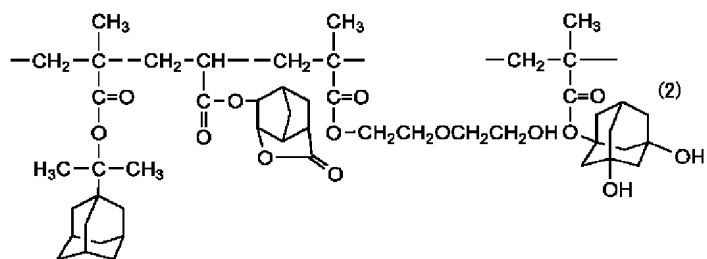
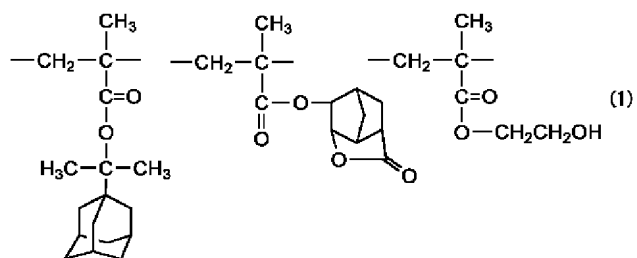
【表1】

樹脂	一般式(I)で 表される単位 (mol%)	脂環ラクトン 構造を有する 単位(mol%)	一般式(II)で 表される単位 (mol%)	その他の 繰り返し単位 (mol%)	重量 平均 分子量
2-1	38	39	5	18	11800
2-2	40	33	17	10	12700
3	39	35	7	19	10900
4	55	21	24		14200
5	52	29	19		9600
6	38	42	20		10300
7	47	29	24		9700
8	44	34	12	10	11700
9	42	29	17	12	10400
10	43	16	14	27	12500
11	32	21	25	22	9300
12	37	38	25		11100
13	45	29	26		10200
14	46	30	10	14	11400
15	41	22	23	14	10800

【0177】また、以下に上記樹脂(1)～(15)の構造を示す。

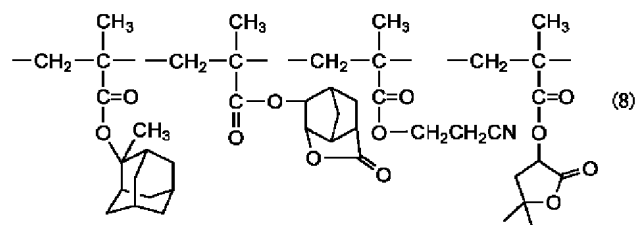
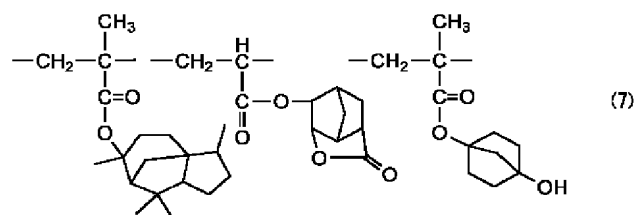
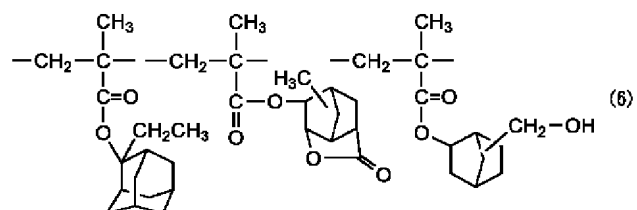
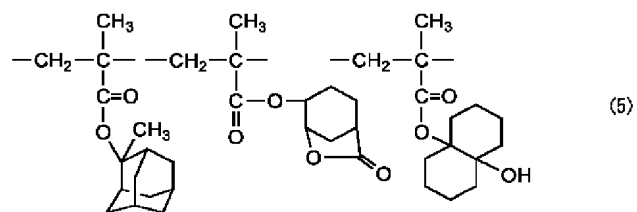
【0178】

【化74】



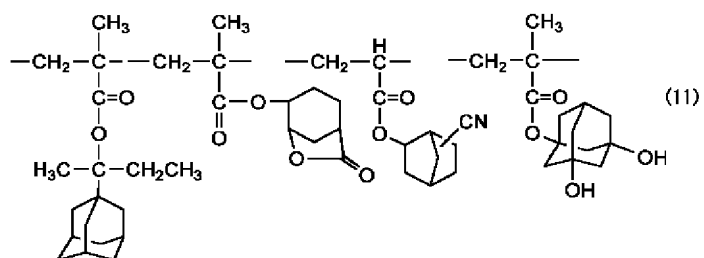
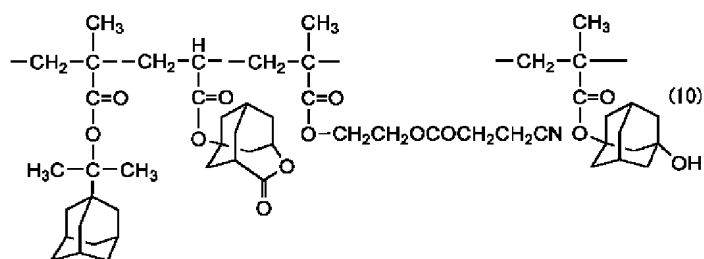
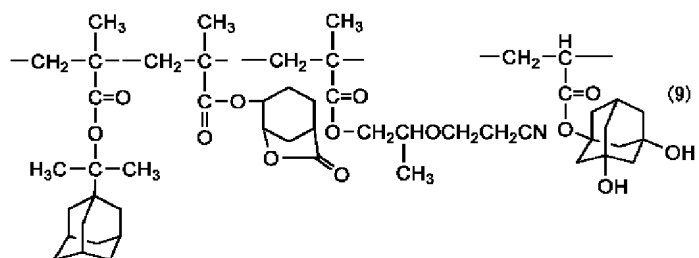
【0179】

【化75】



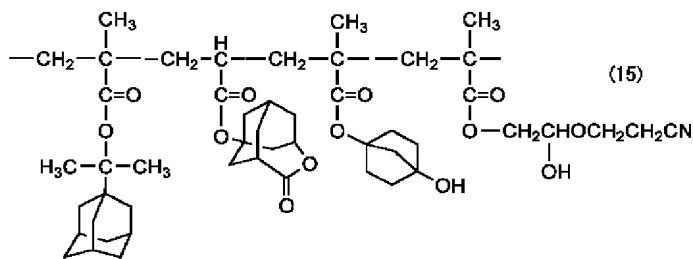
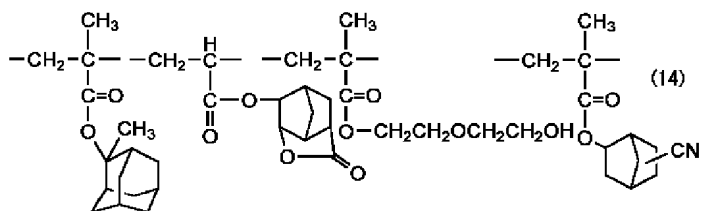
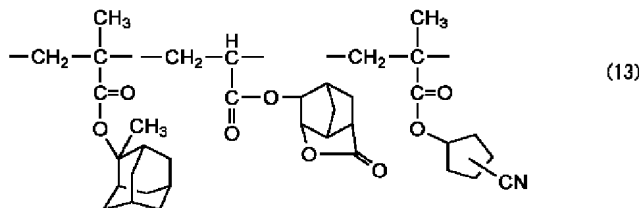
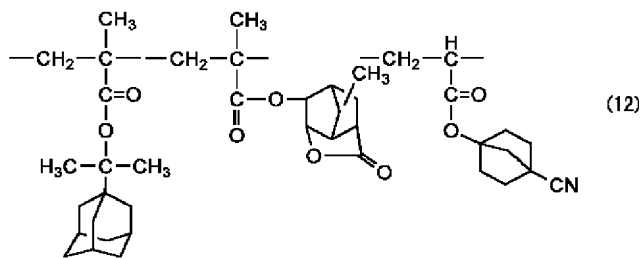
【0180】

【化76】



【0181】

【化77】



【0182】実施例1～20及び比較例1及び2
(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価)上記合成例で合成した表2に示す樹脂を2g、光酸発生剤(表2中に各配合量を示す)、有機塩基性化合物4mg(比較例1及び2は3mg)、必要により界面活性剤(10mg)を表2に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%となるように表2に示した溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～20と比較例1及び2のポジ型レジスト組成物を調製した。表

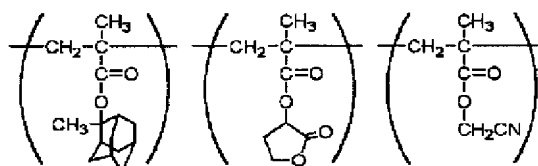
2における各成分について複数使用の場合の比は重量比である。

【0183】尚、比較例１及び２に使用した樹脂Ｒ１及びＲ２は、それぞれ、特開２０００－２５８９１５号の実施例における樹脂Ａの調製方法及び特開２０００－２７５８４３号の実施例における樹脂Ａの調製方法に従って調製した下記の繰り返し単位を有する樹脂である。

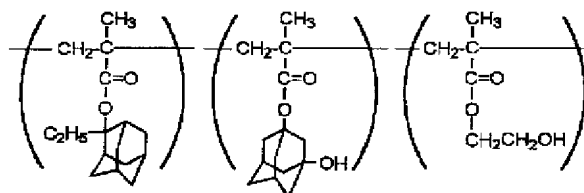
【0184】

【化78】

R 1



R 2



【0185】

【表2】

表2

	樹脂 (2g)	光酸発生剤 (mg)	塩基性 化合物 (4mg)	界面活 性剤 (10mg)	溶剤
実施例1	(1)	PAG4-48=44mg	6	なし	PGMEA/γ-BL=95/5
2-1	(2-1)	PAG4-39=45mg	6	5	PGMEA/PGME=7/3
2-2	(2-2)	PAG4-39=45mg	6	5	PGMEA/PGME=7/3
3	(3)	PAG4-48/PAG4-65 =30/20mg	4	3	PGMEA/PGME=7/3
4	(4)	PAG4-52=46mg	1	4	PGMEA/PGME=7/3
5	(5)	PAG4-45=47mg	2	2	PGMEA/PGME=7/3
6	(6)	PAG4-48/PAG4-57 =40/3mg	5	1	PGMEA/PGME=7/3
7	(7)	PAG4-6/PAG4-80 =45/5mg	6	2	PGMEA/PGME/ γ-BL=95/5/5
8	(8)	PAG4-39=46mg	5	5	PGMEA/PGME=8/2
9	(9)	PAG4-50=50mg	4	5	PGMEA/PGME=8/2
10	(10)	PAG4-36/PAG4-67 =43/4mg	6	5	PGMEA/PGME=8/2
11	(11)	PAG4-48/PAG4-78 =40/10mg	3	1	PGMEA/PGME=8/2
12	(12)	PAG4-41/PAG4-63 =36/12mg	6	3	PGMEA/PGME=8/2
13	(13)	PAG4-48=43mg	2	5	PGMEA/BL=8/2
14	(14)	PAG4-45=46mg	5	5	PGMEA/EC=9/1
15	(15)	PAG4-65=230mg	4	5	PGMEA/PGME=7/3
16	(2-1)/(7) =1/1	PAG4-48/PAG4-60 =42/2mg	6	5	PGMEA/PGME=7/3
17	(3)/(9) =2/1	PAG4-48/PAG4-59 =40/3mg	3	5	PGMEA/PGME=7/3
18	(10)/(5) =1/2	PAG4-52/PAG4-57 =40/5mg	6	5	PGMEA/PGME=7/3
19	(2-1)/(12) =1/1	PAG4-52/PAG4-24 =40/2mg	4	5	PGMEA/PGME=7/3
20	(10)/(11) =1/1	PAG4-48/PAG4-65 =30/80mg	4/5=1/1	5	PGMEA/PGME=7/3
比較例1	R1	PAG4-47=40mg	6 (3mg)	なし	PGMEA/γ-BL=95/5
2	R2	PAG4-47=40mg	6 (3mg)	なし	PGMEA/γ-BL=95/5

【0186】表2における記号は以下のとおりである。
〔溶剤〕

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル
γ-BL：γ-ブチロラクトン

EL：乳酸エチル

EC：エチレンカーボネート

〔界面活性剤〕

W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）
（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）
（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学
工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）
製）を表す。

【0187】〔塩基性化合物〕

1：1，5-ジアザビシクロ〔4，3，0〕-5-ノネ
ン（DBN）

2：ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピ
ペリジル）セバゲート

3：トリオクチルアミン

4：トリフェニルイミダゾール

5：アンチピリン

6：2，6-ジイソプロピルアニリン

【0188】上記で調製したレジスト組成物について以
下のように評価を行った。

〔パターン倒れ〕シリコンウエハー上に有機反射防止膜
としてBrewer Science製ARC-25（78nm）を塗
布した基板の上にレジストを塗布、120℃、90秒ベ
ークして0.30μmの膜厚で塗設した。こうして得られ
たウエハーをArFエキシマレーザーステッパー（IS
I社ArF露光機9300）に解像力マスクを装填して
露光量を変化させながら露光した。その後クリーンル

ム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアン
モニウムヒドロキサイド現像液（2.38重量%）で6
0秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得
た。0.13μm（ライン/スペース=1/1）のマス
クパターンを再現する露光量E1に対して、オーバー露
光側で、更にフォーカスを±0.4μm変化させた際
の、パターン倒れを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観
察し、パターン倒れが発生する露光量をE2とし、（E
2-E1）×100/E1（%）をパターン倒れの指標
とした。値の大きいものがパターン倒れが少なく良好で
あることを示す。

【0189】〔すそびき及びスカム〕上記ARC-25
（78nm）を塗布した基板に代えて、無機反射防止膜
を有する基板としてSiON基板を使用した以外は、上
記パターン倒れの評価におけるのと同様にして、0.1
3μm（ライン/スペース=1/1.2）のパターンを
形成した。パターンをSEMで観察し、すそびき（foot
ing）及びスカムの有無を観察した。それぞれ、観察さ
れないものを○、観察されるものを×とした。

【0190】〔現像欠陥〕Brewer Science製ARC-2
5（78nm）を塗布した基板の上に、レジストを塗布、
120℃で90秒間乾燥、約0.4μmのレジスト膜を
作製し、それにArFエキシマレーザ（波長193nm、
ISI社製ArFステッパー）で露光、加熱処理を
120℃で90秒間行い、2.38重量%のテトラメチ
ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ
ンスし、0.16μmのコンタクトホールパターン（ピ
ッチ1/3）を形成した。得られたレジストパターンに
ついて、ケーエルエー・テンコール株式会社製KLA-
2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次デ
ータ値を現像欠陥数とした。また、そのデータをもと
に、欠陥をSEMで観察、コンタクトホール形成上極め
て支障のある欠陥（穴を塞ぐ欠陥：キラー欠陥）の数を
カウントした。結果を表3に示す。

【0191】

【表3】

表 3

	パターン倒 れ (%)	すそびき	スカム	現像欠陥 (個)	閉塞欠陥 (キラー 欠陥) (個)
実施例 1	6	○	○	20	0
2-1	8	○	○	15	0
2-2	6	○	○	23	0
3	8	○	○	14	0
4	5	○	○	28	0
5	8	○	○	14	0
6	8	○	○	13	0
7	8	○	○	14	0
8	8	○	○	13	0
9	6	○	○	21	0
10	8	○	○	14	0
11	8	○	○	15	0
12	8	○	○	14	0
13	6	○	○	22	0
14	8	○	○	12	0
15	6	○	○	14	0
16	10	○	○	9	0
17	7	○	○	18	0
18	9	○	○	10	0
19	10	○	○	10	0
20	9	○	○	10	0
比較例 1	2	×	×	280	23
2	2	×	×	145	10

【0192】表3の結果から明らかなように、本発明の組成物では、パターン倒れ、すそびき、スカムが軽減されていることがわかる。また、式(II)の繰り返し単位2種を併用することにより、これらの点が更に軽減されるとともに、現像欠陥も軽減されることがわかる。

【0193】

【発明の効果】本発明は、パターン倒れ、すそびき、スカムが軽減されたポジ型レジスト組成物、更には、加えて現像欠陥が軽減されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC04 AD03
BE00 BG00 FA03 FA12 FA17
4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S
BA02P BA02R BA02S BA03P
BA03R BA03S BA11P BA11Q
BA11S BA12P BA15P BA20P
BA34P BA40P BA40R BA40S
BA58P BC02P BC03P BC03R
BC04P BC07P BC08P BC08R
BC09P BC09S BC12P BC12R
BC53P BC53Q BC53S CA04
CA05 CA06 DA01 FA19 JA37
JA38